

N° D'ORDRE

29

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
(Chimie Générale)

PAR

Louis LEERS

Ingénieur-Chimiste E. C. I. L.

1^{re} THÈSE. — Etude de transpositions pinacoliques dans la série des triméthyl-alcoyl-glycols.

2^e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 15 Juin 1925 devant la Commission d'Examen :

MM. V. GRIGNARD. . . *Président.*

R. LOCQUIN . . . } *Examineurs.*
P. JOB }

LYON

IMPRIMERIE J. MARLIENS

13, Rue de la Bombarde

1925

N° D'ORDRE

29

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(Chimie Générale)

PAR

Louis LEERS

Ingénieur-Chimiste E. C. I. L.

1^{re} THÈSE. — Etude de transpositions pinacoliques dans la série des triméthyl-alcoyl-glycols.

2^e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 15 Juin 1925 devant la Commission d'Examen :



MM. V. GRIGNARD. . . *Président.*
R. LOCQUIN . . . } *Examineurs.*
P. JOB . . . }

LYON

IMPRIMERIE J. MARLHENS

13, Rue de la Bombarde

1925

UNIVERSITÉ DE LYON — FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. DEPÉRET, *, O.,  I., , Membre de l'Institut.

Assesseur

M. KÉHLER, *, O.,  I., .

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT,  I. — R. DUBOIS, *,  I., . — GÉRARD, *, O.,  I., .
RIGOLLOT, *,  I.

Professeurs titulaires

MM. GOUY, *, O.,  I., Membre de l'Institut, *Physique*.
DEPÉRET, O., *,  I., , Membre de l'Institut, *Géologie*.
KÉHLER, *, O.,  I., , *Zoologie*.
OFFRET, *,  I., , *Minéralogie théorique et appliquée*.
LE VASSEUR,  I., *Calcul différentiel et intégral*.
DULAC, *,  I., *Mathématiques pures*.
MASCART, *,  I., , *Astronomie physique*.
GRIGNARD, *, O.,  I., , Correspond. de l'Institut, *Chimie générale*.
SIRE,  I., , *Mécanique rationnelle et appliquée*.
COUVREUR,  I., *Physiologie générale et comparée*.
MEUNIER, *,  I., *Chimie industrielle*.
COUTURIER,  I., , *Chimie agricole*.
BEAUVÉRIE, *,  I., *Botanique*.

Professeurs sans chaire

MM. VAUTIER,  I., *Physique*.
VANEY, *,  I., *Zoologie*.
THOVERT, *,  I., , *Physique*.
LOCQUIN, *,  I., *Chimie générale*.

Maîtres de Conférences et Chargés de cours complémentaires

MM. RAY,  I., *Botanique*.
PIERRON,  I., *Chimie industrielle*.
RICHE,  I., *Géologie*.
JOB,  I., *Chimie physique*.
BONNET,  I., *Zoologie appliquée et Zootechnie*.
ROMAN,  I., *Géologie agricole*.
CHIFFLOT,  I., , *Botanique*.
MAYET, *,  I., *Anthropologie*.
PELOSSE,  A., *Sériciculture*.
CLÉMENT,  A., *Physiologie*.
DONCIEUX,  I., P. C. N. S.
SEYEWETZ, *,  I., *Matières colorantes artificielles*.

Secrétaire

M. CLÈRE,  I.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR V. GRIGNARD

*Professeur de Chimie Générale à la Faculté des Sciences de Lyon,
Correspondant de l'Institut,
Officier de la Légion d'Honneur.*

Hommage de profond respect et de
vive reconnaissance.

A MONSIEUR RENÉ LOCQUIN

*Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon,
Chevalier de la Légion d'Honneur.*

Hommage de profonde reconnaissance
et de respectueuse sympathie.

A MES PARENTS

Témoignage d'affection et de gratitude.

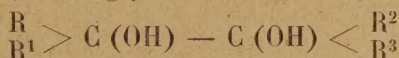
PREMIÈRE THÈSE

ÉTUDE DE TRANSPOSITIONS PINACOLIQUES DANS LA SÉRIE DES TRIMÉTHYL-ALCOYL-GLYCOLS

INTRODUCTION

§ 1. — Parmi les diverses transpositions qui se produisent dans les réactions de la Chimie Organique, les « *transpositions pinacoliques* » ont été l'objet de nombreux travaux pendant ces dernières années.

Les pinacones, ou α glycols bitertiaires,



du fait même de leur nature tétrasubstituée ne peuvent se déshydrater qu'à la faveur de la migration d'un des substituants. Au point de vue de l'étude de cette déshydratation, deux parties distinctes sont à considérer, à savoir :

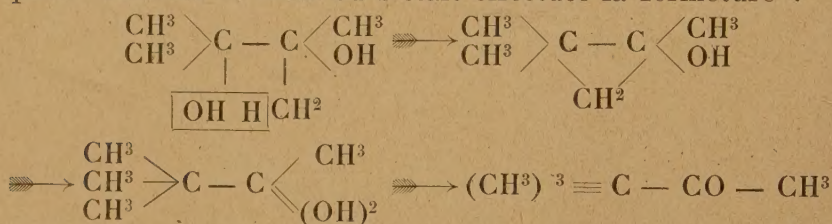
1° Etude du mécanisme interne de la déshydratation et de la transposition en vue d'une théorie applicable à toutes les pinacones ;

2° Etude de l'influence des radicaux substituants sur le résultat de la transposition, dans le cas d'une pinacone susceptible de fournir plusieurs pinacolines.

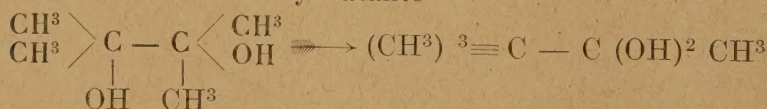
§ 2. — Théories concernant le mécanisme interne de la transposition pinacolique (1).

Le glycol donnant par déshydratation une molécule instable se transposant ensuite, l'étude des produits intermédiaires est particulièrement délicate.

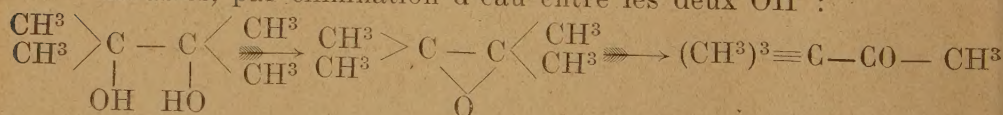
Erlenmeyer (2) avait admis la formation d'un noyau triméthylénique, qui s'ouvre ensuite par fixation d'eau, en un point différent de celui où s'était effectuée la fermeture :



Pour d'autres auteurs (3) le réactif déshydratant provoque, par action de contact, un échange entre un OH et un CH³ attaché à l'autre atome de carbone ce qui a pour effet de rassembler les 2 OH sur le même atome de carbone et de faciliter ainsi l'action déshydratante



On a également admis (4) la formation d'oxydes internes instables, par élimination d'eau entre les deux OH :



(1) Voir Conférence de Tiffeneau: Rev. Gén. Sc. (1907), t. 18, p. 583.

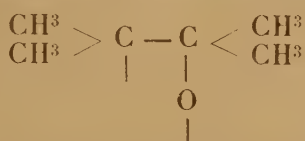
(2) Erlenmeyer. Ber. (1881), t. 14, p. 322 (en note).

(3) Lieben. Monatsh. (1902), t. 23, p. 60.

(4) Acree. Am. Chem. Jour. (1905), t. 33, p. 180. — Nef. Lieb. Ann. (1904), t. 335, p. 245.

L'oxygène tend à saturer ses deux valences sur le même atome de carbone et ne peut le faire qu'à la faveur de la migration d'un des CH^3 .

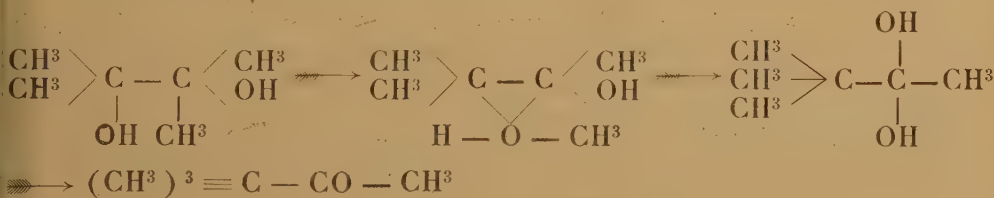
Toutes ces théories n'ont pu être vérifiées expérimentalement, et, pour TIFFENEAU (1), elles ont le défaut d'admettre des composés intermédiaires où les valences sont toutes satisfaites. Cet auteur estime, au contraire, qu'il y a une brusque élimination d'eau, entraînant une libération des valences. En un mot, Tiffeneau admet une « structure intermédiaire » à valences libres, qui n'est que la représentation schématique de l'état de la molécule au moment de l'élimination de l'eau :



La saturation des valences libres ne devient possible, par la suite, qu'à la faveur de la migration d'un des radicaux substituants.

Cette interprétation — purement subjective — est aujourd'hui généralement admise et nous la mettrons constamment à profit dans ce qui suit.

Pour terminer nous mentionnerons cependant que, récemment, A. GILLET (2) a été amené à concevoir la transposition pinacolique comme résultant de la formation intermédiaire d'un composé intramoléculaire d'oxonium :



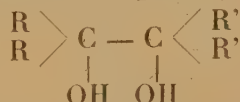
(1) Tiffeneau. Rev. Gén. Sc. (1907), t. 18, p. 591; C. R. (1906), t. 143, p. 687; Ann. Ch. Ph. (8) (1907), t. 10, p. 330-373.

(2) A. Gillet. Bl. (1924), t. 35, p. 1.077.

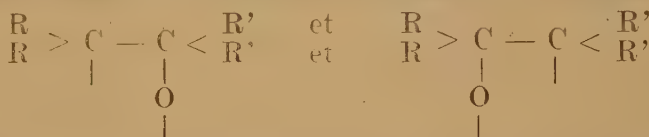
§ 3. — Influence des radicaux substituants.

Dans une pinacone comportant l'existence de radicaux différents, la déshydratation peut parfois conduire à des pinacolines isomères.

Par exemple, à partir d'une pinacone du type :



on peut — suivant que c'est l'un ou l'autre des deux OH qui est éliminé — avoir les deux structures intermédiaires :



conduisant respectivement aux deux pinacolines isomères :



On a cherché à prévoir le sens de la réaction en faisant intervenir les notions de « *capacité affinitaire* » et dans d'autres cas celle de « *l'aptitude migratrice* » des radicaux substituants.

La « *Théorie de l'affinité variable* » de Meerwein et de Orékhoff permet, dans une certaine mesure, de tenir compte du rôle de ces deux facteurs.

Nous rappellerons brièvement les grandes lignes de cette théorie lorsque nous essaierons de l'appliquer à la discussion des résultats de notre travail (cf. § 50). Auparavant, nous nous bornerons à exposer les faits tels que l'expérience les a fournis.

§ 4. — Raisons qui ont motivé nos recherches.

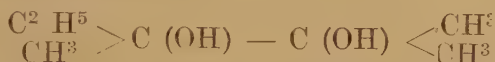
Parmi les pinacones du type $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} - \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ où R

représente un radical aliphatique saturé, et pour lesquelles, conformément à ce que nous avons dit plus haut, existe la possibilité de formation de deux pinacolines isomères :

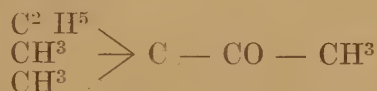


deux termes seulement ont été étudiés jusqu'à présent, à savoir :

1° *Le triméthyl-éthylglycol :*



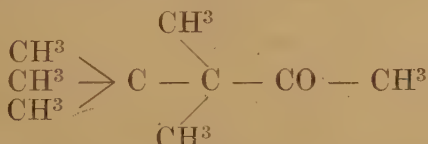
dont la déshydratation a fourni à Meerwein (1) uniquement la méthyl-tert.amylcétone



2° *Le triméthyl-tert. butylglycol :*



dont la déshydratation donne (à coté d'une faible quantité de la cétone isomère $(CH^3)^3 \equiv C - CO - C \equiv (CH^3)^3$ presque exclusivement la méthylcétone



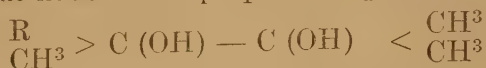
appelée « pennone » par MM. Locquin et Sung (2).

Il nous a semblé qu'il y avait intérêt, ne fut-ce qu'au point de vue pratique, à savoir à quel résultat conduirait la déshydratation de diverses pinacones du même type.

(1) Meerwein. Lieb. Ann. (1913), t. 396, p. 255.

(2) Locquin et Sung. C. R. (1924), t. 178, p. 1.179, et Bl. (1924), t. 35, p. 753. Voir aussi Richard: Ann. de Ch. (1910), t. 21, p. 391.

Dans ce but nous avons préparé les pinacones



où R représente successivement les radicaux :

propyl normal

butyl »

amyl »

isopropyl

isobutyl

et nous avons étudié les produits de leur déshydratation.

En dehors de la conclusion qui résumera rapidement l'ensemble des faits acquis, l'exposé de ce travail comprendra trois parties :

Dans la première partie nous décrirons la préparation des matières premières : alcools acétyléniques, hydroxy-cétones, pinacones.

Dans la deuxième partie nous étudierons la déshydratation des pinacolines obtenues, en comparant ces pinacolines avec les cétones isomères correspondant à la deuxième forme possible.

Dans la troisième partie nous ferons la critique des résultats obtenus en nous inspirant des vues de Meerwein et de Tiffeneau sur la capacité affinitaire et sur l'aptitude migratrice des différents radicaux.

*
**

Ce travail a été exécuté, au Laboratoire de Chimie Générale de l'Université de Lyon sous la direction de M. le Professeur René Locquin, qui me guida constamment et dont l'exemple et les hautes connaissances scientifiques sûrent m'inspirer le goût de la recherche chimique. Qu'il me permette de lui exprimer ici ma vive reconnaissance pour les conseils et l'aide précieuse qu'il n'a cessé de me prodiguer pendant les deux années que j'ai passées dans son laboratoire.

Je tiens à adresser le témoignage de ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur Grignard, Correspondant de l'Institut, qui, avec sa bienveillance habituelle m'a procuré les moyens de travailler dans ses Laboratoires de Recherches, et m'a sans cesse donné les encouragements les plus précieux.

La « Compagnie Nationale de Matières Colorantes », dont la grande générosité m'a permis d'effectuer ces recherches, trouvera ici l'expression de mes remerciements sincères et de ma vive gratitude.

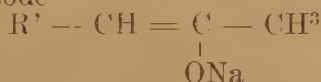
PREMIÈRE PARTIE

I

GÉNÉRALITÉS

§ 5. — Les pinacones $\begin{matrix} R \\ | \\ (CH^3) > C \end{matrix} (OH) - \dot{C} (OH) < \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$ nécessaires à nos recherches ont été obtenues par l'application des procédés antérieurement décrits par MM. Locquin et Sung, c'est-à-dire par action des organomagnésiens sur les α hydroxycétones du type $(R) (CH^3) C (OH) - CO - CH^3$.

Le processus des opérations à effectuer consiste à partir des cétones aliphatiques saturées $R - CO - CH^3$ qu'on transforme, par action de l'amidure de sodium en milieu étheré, en dérivé sodé



sur lequel on fait réagir ensuite l'acétylène, ce qui donne lieu à la condensation représentée par le schéma :



Après traitement par l'eau glacée, qui provoque le dédoublement :

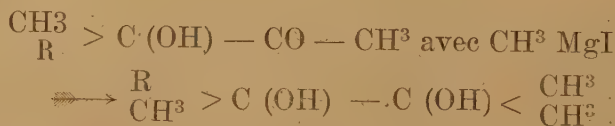


on extrait à l'éther l'alcool acétylénique ou *dialcoyléthynylcarbinol* (1) ainsi formé, qu'on purifie par rectification à la pression ordinaire, ou dans le vide, suivant le poids moléculaire des corps en jeu.

§ 6. — Ces alcools acétyléniques, hydratés par chauffage avec une solution de sulfate mercurique (Réactif de Denigès), conformément aux indications de MM. Locquin et Sung (2) sont intégralement transformés en *cétones α hydroxylées* correspondantes :



§ 7. — Ce sont ces hydroxy-cétones qui, traitées par l'iode de méthylmagnésium fournissent enfin les *pinacones* désirées :



Pour ce dernier traitement il est nécessaire d'employer un gros excès de magnésien, car non seulement une molécule de $\text{CH}^3 \text{ MgI}$ est détruite par l'OH de l'hydroxy-cétone, mais,

(1) Locquin et Sung. Bl. (1924), 35, p. 597.

(2) Locquin et Sung. Bl. (1924), 35, p. 605.

comme l'on sait, ces cétones n'ont que peu d'affinité réactionnelle.

Nous avons reconnu qu'il y avait grand avantage à effectuer l'opération en faisant tomber goutte à goutte un molécule de cétone α hydroxylée, dissoute dans 2 fois son poids d'éther anhydre, dans 2,5 à 3 molécules de $\text{CH}_3 \text{MgI}$ en solution dans environ 600 cmc. d'éther anhydre, maintenu constamment en mouvement au moyen d'un agitateur à palettes et refroidi vers 0° par un mélange réfrigérant. On chauffe ensuite doucement pendant 8 heures à reflux, et décompose finalement par l'eau glacée acidulée. Il n'y a plus alors qu'à extraire plusieurs fois à l'éther et à rectifier dans le vide. Au début on recueille un peu d'hydroxycétone non transformée, puis la pinacone distille pure. Dans ces conditions les rendements en pinacone désirée atteignent parfois 80-85 % de la théorie.

C'est par ces procédés qu'ont été préparés les corps nouveaux suivants (1) en partant successivement de la méthylpropylcétone, de la méthylbutylcétone, de la méthylamylcétone, de la méthylisopropylcétone et de la méthylisobutylcétone.

(1) Locquin et Leers: Bl. (1924), 35, p. 933. Dans cette note préliminaire se sont glissées des erreurs typographiques: dans la description des corps, au lieu de l'abréviation Rm, qui, dans notre esprit signifiait « Réfraction moléculaire », se trouve toujours l'abréviation Rt qui ne signifie rien.

II

PARTIE PRATIQUE

§ 8. — I. DÉRIVÉS DE LA MÉTHYLPROPYLCÉTONE :

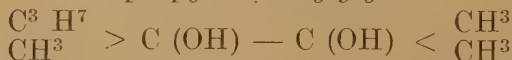


L'Alcool acétylénique : $(\text{C}^3 \text{H}^7) (\text{CH}^3) \text{C} (\text{OH}) - \text{C} \equiv \text{CH}$
et l'hydroxycétone correspondante :

$(\text{C}^3 \text{H}^7) (\text{CH}^3) \text{C} (\text{OH}) - \text{CO} - \text{CH}^3$ avaient déjà été préparés par MM. LOCQUIN et SUNG (1).

L'action de $\text{CH}^3 \text{MgI}$ dans les conditions indiquées ci-dessus nous a conduit, avec un rendement de 85 % au

n. propyltriméthylglycol :



qui bout à 96-97° sous 14^m/_m, se prend en masse par refroidissement et fond vers 37-39°.

§ 9. — II. DÉRIVÉS DE LA MÉTHYL N. BUTYL CÉTONE



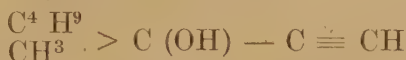
Cette cétone a été obtenue par action de l'iodure de n. propyle sur l'acétylacétate d'éthyle sodé et saponification, au

(1) Locquin et Sung. Loc. cit. p. 604.

moyen de l'acide sulfurique concentré chaud, suivant les indications de BOUVEAULT et LOCQUIN (1) de l'éther β cétonique obtenu.

A) Par action de l'acétylène sur cette cétone préalablement sodée (voir § 5) nous avons obtenu le :

n. butylméthyl-éthinylicarbinol



qui bout à 63° ss 12^m/_m. Comme la plupart des alcools acétyléniques il retient des traces d'humidité, ce qu'indiquent les chiffres analytiques ci-dessous :

Analyse : Pour C et H : substance 0,2296 ; H² O : 0,2373 ; CO² : 0,6389.

	Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ¹⁴ O
C	75,72	76,2
H	11,14	11,1

Réfraction moléculaire (2) : N_D¹⁴ : 1,439 ; D₄²⁰ : 0,860, d'où :

R. m. observée : 38,54

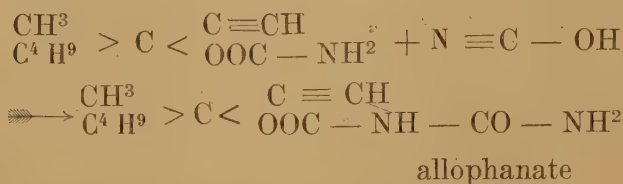
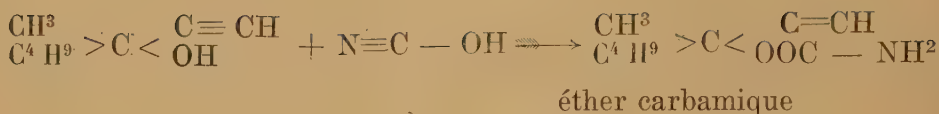
R. m. calculée : 38,67

§ 10. — En faisant arriver dans l'alcool précédent des vapeurs d'acide cyanique provenant de la décomposition par la chaleur de l'acide cyanurique, suivant les indications de Béhal (3) on obtient l'*allophanate* correspondant, qui prend naissance d'après le processus :

(1) Bouveault et Locquin. Bl. (1904), 31, p. 1.155.

(2) Nous ferons remarquer que l'indice de réfraction est pris avec l'appareil de Pulfrich; la réfraction moléculaire est calculée selon la formule de Lorentz et Lorenz $\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{M}{d}$ et avec les incréments de Eisenlohr (Ph. Ch. 1911, t. 75, p. 605).

(3) Béhal. Bl. (1919), t. 25, p. 473.



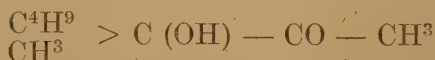
Par cristallisation dans l'alcool absolu cet allophanate se dépose en fines aiguilles fondant à 126-127°.

Analyse: Pour N: substance 0,2153; volume de gaz lu sur l'eau à 16° : 25 cc 4 sous 747 à 14°,5.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁶ O ³ N ²
N:	13,42	13,2

в) Hydraté par le réactif de Denigès (cf. § 6) le méthylbutyl-éthynylcarbinol est intégralement transformé en cétone hydroxylée correspondante ou

méthyl 3 heptanol 3 one 2 :



liquide incolore, mobile, très peu soluble dans l'eau, bouillant à 74° sous 10^m/m. Densité: D₄²⁰ : 0,931.

Analyse: Pour C et H: Substance 0,2654; H²O: 0,2672; CO²: 0,6497.

	Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ¹⁶ O ²
C	66,76	66,67
H	11,2	11,1

§ 11. — La *semicarbazone* de cette cétone :



a été préparée, comme toutes les suivantes, au moyen de la semicarbazide libre. On dissout la semicarbazide (en quantité sensiblement théorique) dans le minimum d'eau possible, on acidifie par addition de quelques gouttes d'acide acétique, puis on ajoute la cétone, et peu à peu, de l'alcool à 95° jusqu'à obtention d'une liqueur homogène. La combinaison se produit souvent avec un léger échauffement, on l'achève en maintenant la masse tiède, puis, après quelques heures de repos on étend d'eau, essore et lave avec un peu d'alcool dilué, sèche sur des feuilles de papier-filtre et fait recristalliser dans un solvant convenable.

Si la semicarbazone est peu soluble dans l'alcool elle se dépose par refroidissement et il suffit de l'essorer sans addition d'eau, puis de la faire recristalliser.

Par cristallisation de chaud à froid dans un mélange d'alcool absolu et de ligroïne bouillant de 60 à 80°, la semicarbazone de l'hydroxycétone considérée se dépose en fins cristaux grenus qui, après quelques heures de séchage à l'étuve à 80-90° fondent à 152°, mais ce point de fusion est assez difficile à saisir. Nous ferons remarquer que nous prenons nos points de fusion en projetant la substance sur le bain de mercure chaud et lisant la température lorsque la fusion est *instantanée*.

Analyse : Pour N : substance : 0,1214. Volume de gaz lu sur l'eau à 16° : 22 cc. 14 sous 748 à 14°.

	Trouvé :	Calculé pour C ⁹ H ¹⁹ O ² N ³
N :	21,03	20,9

c) *n. butyltriméthyl-glycol* :



obtenu avec un Rendement de 80 % par $\text{CH}^3 \text{MgI}$ sur la cétone hydroxylée précédente (voir § 7). Il bout à 103° sous 9 m/m et cristallise difficilement. Au bout de quelques semaines seulement il se prend en masse. Après séchage sur une plaque de porcelaine poreuse il fond vers $27-28^\circ$.

Analyse: Pour C et H: substance: 0,2053; H^{20} : 0,2350
 CO^2 : 0,5115.

	Trouvé:	Calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{20}\text{O}^2$
	—	—
C	67,90	67,50
H	12,72	12,70

III. — DÉRIVÉS DE LA MÉTHYL N. AMYLCÉTONE :



§ 12. — La méthyl n. amylcétone initiale a été obtenue par action de l'iodure de n. butyle sur l'acétylacétate d'éthyle sodé et saponification sulfurique de l'éther obtenu (voir § 9).

a) Quant au *n. amyl méthyléthinyl carbinol*:



il a été préparé comme les alcools acétyléniques précédents (cf. § 5) et obtenu avec un rendement de 70 % en produit pur. Il bout à 75° sous 10 m/m .

Analyse: Pour C et H: substance 0,2252; H²O: 0,2343; CO²: 0,6345.

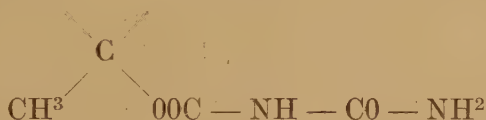
	Trouvé:	Calculé pour C ⁹ H ¹⁶ O
C	76,8	77,14
H	11,07	11,4

Réfraction moléculaire: N_D²⁰ : 1,443 , D₄²⁰ : 0,863.

R. m. observée: 42,95.

R. m. calculée: 43,28.

Son *allophanate*: C⁵H¹¹ C ≡ CH



a été obtenu de la même manière que l'holomogue précédemment décrit (cf. § 10). Après cristallisation dans le pétrole 60-80° additionné d'un peu d'alcool il est constitué par de fines aiguilles fondant à 120°.

Analyse: Pour N: substance 0,0820. Volume de gaz lu sur l'eau à 22°: 9cc,4 sous 745,7 à 18°.

	Trouvé:	Calculé pour C ¹¹ H ¹⁸ O ³ N ²	
N	12,65	12,4	H

b) La cétone hydroxylée correspondante ou méthyl 3 hexanol 3 one 2:



s'obtient avec un rendement de 80 % par hydratation de l'alcool acétylénique précédent. Elle bout de 85 à 86° sous 9 m/m.

Analyse: Pour C et H: substance: 0,2343; H²O: 0,2439; CO²: 0,5876.

	Trouvé:	Calculé pour C ⁹ H ¹⁸ O ²
	—	—
C	68,4	68,35
H	11,55	11,4

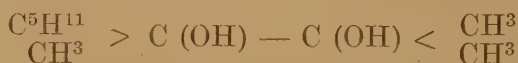
Densité: D₄¹⁵: 0,914.

La *semicarbazone*: (C⁵H¹¹) (CH³) C (OH) — C (CH³)² = N — NH — CO — NH² (cf. § 11) se dépose d'un mélange d'alcool et de ligroïne en fines aiguilles fondant nettement à 139°.

Analyse: Pour N: substance 0,1742. Volume de gaz lu sur l'eau à 17°: 30cc. 1 sous 741 m/m à 18°.

	Trouvé:	Calculé pour C ¹⁰ H ²¹ O ² N ³
	—	—
N	19,4	19,53

c) *n. amytriméthylglycol*:



obtenu pur avec un rendement de 85 % par application du procédé décrit au § 7. Il bout 115° sous 9 m/m et fond vers 29-30°.

Analyse: Pour C et H: substance: 0,2378; H²O: 0,2730; CO²: 0,6000.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ²² O ²
	—	—
C	68,82	68,96
H	12,75	12,64

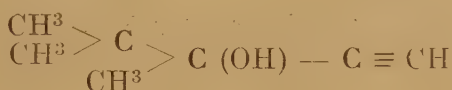
IV. — DÉRIVÉS DE LA MÉTHYLISOPROPYLÉTONE :



§ 13. — Cette cétone a été préparée en méthylant deux fois successivement l'acétylacétate d'éthyle et saponifiant le diméthylacétyl-acétate obtenu, soit par l'acide sulfurique (procédé du § 9), soit, ce qui est préférable dans ce cas, par ébullition avec une solution concentrée de baryte.

a) L'action de l'acétylène sur la cétone sodée (cf. § 5) donne, avec un rendement de 75 %, l' :

isopropyl méthyléthynyl carbinol



Cet alcool bout à 133° à la pression ordinaire.

Analyse: Pour C et H: substance: 0,2184; H²O: 0,2036; CO²: 0,5977.

	Trôuvé	Calculé pour C ⁷ H ¹² O
C	74,57	75
H	10,36	10,7

Réfraction moléculaire: N_D¹⁵ : 1,439, D₄¹⁵ : 0,876.

R. m. observée: 33,63.

R. m. calculée: 34,06.

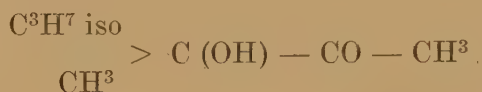
Son *allophanate*: (C³H⁷iso) (CH³) C (C ≡ CH) (OOC — NH — CO — NH²) préparé comme il a été dit (§ 10), se dépose en fines aiguilles fondant à 144° après cristallisation dans l'alcool à 95°.

Analyse: Pour N: substance 0,1739. Volume de gaz lu sur l'eau à 21°: 22 cc. 5 sous 745,7 à 18°.

	Trouvé:	Calculé pour
	—	C ⁹ H ¹⁴ O ³ N ²
	—	—
N	14,34	14,11

b) La cétone hydroxylée correspondante ou:

diméthyl 3-4 pentanone 2 ol 3:



est fournie avec un rendement de 70 % par l'hydratation de l'alcool acétylénique précédent au moyen du sulfate mercurique (voir § 6). Elle bout à 163-165° à pression ordinaire et à 58° sous 16 ^m/m.

Analyse: Pour C et H substance: 0,2407; H²O: 0,2351; CO²: 0,5681.

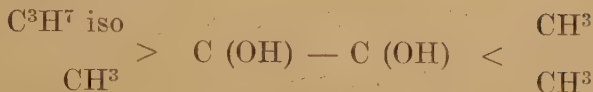
	Trouvé:	Calculé pour
	—	C ⁷ H ¹⁴ O ²
	—	—
C	64,37	64,61
H	10,85	10,77
Densité D ₄	0,951.	

Sa *semicarbazone*: (C³H⁷ iso) (CH³) C (OH) — C (CH³) = N — NH — CO — NH² est obtenue en fins cristaux fondant à 194° après recristallisation dans l'alcool absolu.

Analyse: Pour N: substance: 0,1681. Volume de gaz lu sur l'eau à 28°: 36 cc. sous 747 à 24°.

	Trouvé	Calculé pour
	—	C ⁸ H ¹⁷ O ² N ³
	—	—
N	22,9	22,6

c) *Isopropyltriméthylglycol*:

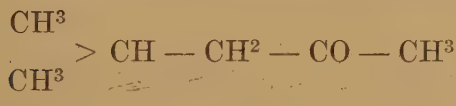


formé avec un rendement de 70 % dans l'action de $\text{CH}^3 \text{ MgI}$ sur la cétone hydroxylée, bout de 93 à 96° sous 14 ^m/_m et fond vers 39°, mais ce n'est qu'à la longue qu'il se dépose des cristaux et que le glycol se prend en masse.

Analyse: Pour C et H: substance: 0,2300; H^2O : 0,2552; CO^2 : 0,5541.

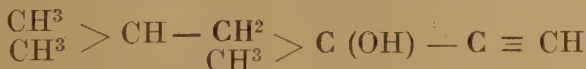
	Trouvé:	Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{18}\text{O}^2$
C	65,7	65,75
H	12,33	12,33

V. — DÉRIVÉS DE LA MÉTHYL ISOBUTYL CÉTONE :



§ 14. — Cette cétone a été préparée par l'action de l'iodure d'isopropyle sur l'acétylacétate d'éthyle et saponification de l'éther obtenu (cf. § 9).

a) L'action de l'amidure de sodium, puis de l'acétylène sur cette cétone, nous a conduit avec un rendement de 65 % de la théorie, à l'*isobutyl-méthyl éthinylcarbinol*:



qui bout à 148° sous 750 ou à 51-52° sous 10 ^m/_m.

Analyse: Pour C et H: substance: 0,2266; H²O: 0,2396;
CO²: 0,6604.

	Trouvé:	Calculé pour C ⁸ H ¹⁴ O
C	76,13	76,2
H	11,35	11,1

Réfraction moléculaire: N_D²⁰: 1,438; D₄²⁰: 0,859.

R. m. observée: 38,47.

R. m. calculée: 38,67.

Son *allophanate*: (C⁴H⁹ iso) (CH³) C (C ≡ CH) (OOC — NH — CO — NH²) (obtenu comme § 10) constitue une poudre amorphe fondant à 114°, se déposant d'un mélange de pétrole et d'un peu d'alcool.

Analyse: Pour N: substance: 0,1363. Volume de gaz lu sur l'eau à 17°: 16cc. 25 sous 743,6 à 16°.

	Trouvé:	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁶ O ³ N ²
N:	13,44	13,21

b) La cétone hydroxylée ou *diméthyl 3-5 hexanone 2 ol 3*:



obtenue avec un rendement de 80 % par hydratation de l'alcool acétylénique précédent. Elle bout à 69-70° sous 12 mm.

Densité: D₄²⁰: 0,930.

Analyse: Pour C et H: substance 0,2177; H²O: 0,2175;
CO²: 0,5343.

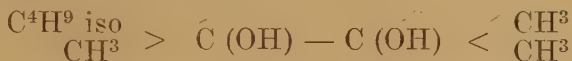
	Trouvé:	Calculé pour C ⁸ H ¹⁶ O ²
C	66,93	66,67
H	11,1	11,1

Sa *semicarbazone*: $(C^4H^9 \text{ iso}) (CH^3) C (OH) - C (CH^3) = N - NH - CO - NH^2$ se dépose de l'alcool absolu en fins cristaux fondant à 164° .

Analyse: Pour N: substance 0,2226. Volume de gaz lu sur l'eau à 25° : 43cc. 5 sous 746,8 à 24° .

	Trouvé:	Calculé pour $C^9H^{19}O^2N^3$
N:	21,22	20,90

c) *Isobutyltriméthylglycol*:



obtenu avec un rendement de 76 % par action de $CH^3 MgI$ sur l'hydroxycétone précédente, dans les conditions habituelles (voir § 7).

Il bout à 102° sous $13^m/m$.

Analyse: Pour C et H: substance: 0,2057; H^2O : 0,2325; CO^2 : 0,5097.

	Trouvé:	Calculé pour $C^9H^{20}O^2$
C	67,58	67,5
H	12,56	12,5

DEUXIÈME PARTIE

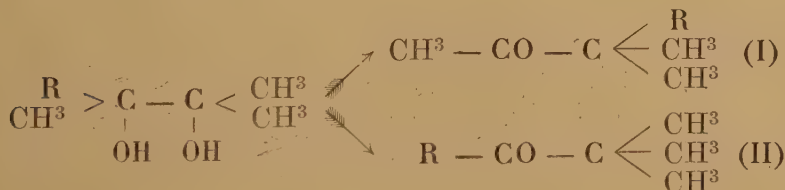
I

GÉNÉRALITÉS

§ 15. — La déshydratation des glycols bitertiaires du type :



auquel appartiennent les pinacones décrites dans le chapitre précédent peut théoriquement conduire à deux pinacolines isomères (1) :



Les agents de déshydratation susceptibles d'être employés sont assez nombreux : chauffage avec des acides : phospho-

(1) Voir notes préliminaires : Locquin et Leers, C. R. (1924), t. 178, p. 2.095, et C. R. (1924), t. 179, p. 55, avec rectification p. 716.

rique, sulfurique, oxalique, acétique, dilués; ou bien traitement à froid par l'acide sulfurique concentré.

Tous ces procédés ne sont pas également avantageux au point de vue du rendement ou de la facilité d'opération, mais ils semblent tous donner le même résultat quant au sens de la transposition ou à la proportion des deux isomères obtenus. MEERWEIN (1) avait constaté, dans le cas de pinacones cycliques, désydratées par PO^4H^3 dilué, que la proportion des deux isomères ne varie pas quand on opère à des températures différentes. De même, la déshydratation de certains de nos glycols par chauffage à 150° avec de l'acide phosphorique à 20 %, ou par traitement par SO^4H^2 concentré à froid, nous a conduit dans chaque cas au même résultat.

§ 16. — **Procédé à l'acide phosphorique.**

Ce procédé, que nous avons tout d'abord employé, consiste à chauffer la pinacone pendant 12 heures, à $150\text{-}160^\circ$, en autoclave avec 6 à 7 fois son poids d'acide phosphorique à environ 20 % (d: 1,13). On entraîne ensuite à la vapeur la pinacoline ainsi formée, on lave puis distille dans d'assez larges limites. Ce procédé n'est pas sans inconvénients. Il se fait en effet, par perte de $2\text{ H}^2\text{O}$, des carbures diéthyléniques qui gênent la purification et la séparation. De plus, certaines pinacones ne sont pas du tout déshydratées par l'acide phosphorique dans les conditions ci-dessus.

§ 17. — **Procédé à l'acide sulfurique.**

Il est préférable d'employer l'acide sulfurique concentré et froid, comme l'a préconisé MEERWEIN. Ce traitement a l'avantage de polymériser plus ou moins les carbures formés,

(1) Meerwein. Lieb. Ann. (1913), t. 396, p. 202, et rectification: Lieb. Ann. (1919), t. 419, p. 128 (en note).

ce qui facilite l'isolement de la cétone. Le mode opératoire est simple : il suffit de faire tomber goutte à goutte le glycol dans environ huit fois son poids d'acide sulfurique concentré refroidi au-dessous de 0° par un mélange réfrigérant et agité mécaniquement. On laisse ensuite revenir à température ordinaire puis on verse sur de la glace pilée et on soumet le tout à l'action d'un courant de vapeur d'eau. L'eau d'entraînement, séparée de la couche huileuse surnageante, est distillée à nouveau de façon à recueillir la petite quantité de produit qui était restée en dissolution. La couche huileuse est alors décantée puis distillée.

Dans certains cas, la température reste longtemps stationnaire — tant que distille la portion cétonique intéressante — puis elle monte ensuite rapidement et on recueille un peu d'hydrocarbures, de la pinacone non déshydratée et un peu de produits de condensation de la cétone sur elle-même. Dans d'autres cas, il est nécessaire de prendre ce qui passe dans un assez large intervalle de température pour être sûr de recueillir toute la cétone.

Le rendement en pinacoline brute, ainsi obtenue, varie de 70 à 80 % de la théorie.

§ 18. — **Purification et séparation des pinacolines obtenues**

La cétone brute peut contenir un mélange des deux pinacolines isomères, mais les points d'ébullition de ces dernières sont trop rapprochés pour qu'on puisse effectuer une séparation par simple distillation fractionnée. C'est pourquoi nous avons soumis le produit à l'action de la semicarbazide, dans le but d'obtenir la, ou les, semicarbazones de la, ou des, pinacolines qui avaient pu prendre naissance. Nous avons pour cela suivi le mode opératoire décrit § 11. Lorsqu'on a des hydrocarbures, il faut parfois une assez grande quantité d'aleool pour avoir une dissolution complète. La combinaison se produit souvent avec échauffement, on l'achève en mainte-

nant tiède pendant quelques heures. On laisse ensuite refroidir lentement et il se dépose des cristaux abondants de semicarbazone qu'on essore et lave avec un peu d'alcool dilué.

Par cristallisation de chaud à froid dans un solvant convenable, après filtration de la solution chaude, ce premier dépôt donne une semicarbazone pure, bien cristallisée, ayant un point de fusion net, ne changeant pas, en général, par de nouvelles cristallisations, même dans d'autres solvants.

Par évaporation partielle des eaux-mères de ce premier dépôt, on obtient un deuxième puis un troisième dépôt constitués en général par une semicarbazone souillée par une petite quantité d'hydrocarbures qu'on élimine en faisant bouillir le tout avec de l'eau, dans un ballon à tubulure, jusqu'à complet entraînement des produits huileux. La semicarbazone n'est pas altérée par ce traitement. Après refroidissement, on l'essore ou on l'extrait à l'éther; on la sèche puis la fait recristalliser.

Tous ces dépôts possèdent le même point de fusion et correspondent à la semicarbazone provenant de la cétone en

CO—CH³, de formule générale du type (I) $\begin{array}{c} \text{R} \\ \text{CH}^3 \end{array} \begin{array}{c} \nearrow \\ \searrow \end{array} \text{C-CO-CH}^3$

dont nous démontrerons, dans chaque cas, la constitution.

La deuxième cétone possible pouvant exister en quantité très faible, on pouvait supposer que sa semicarbazone était restée dissoute dans les eaux-mères, soit de la préparation, soit des cristallisations. Ces eaux-mères ont donc été évaporées et les dépôts obtenus purifiés par des cristallisations successives.

D'autre part, le produit huileux obtenu par entraînement des carbures à la vapeur peut contenir de la cétone n'ayant pas réagi sur la semicarbazide. C'est pourquoi ces huiles furent à nouveau soumises à l'action prolongée d'un excès de semicarbazide. Dans certains cas, on obtient une petite quantité d'une semicarbazone qu'on sépare et purifie. Mais

elle est alors identique au premier dépôt et correspond aussi par conséquent à la cétone en CO-CH^3 .

Dans un seul cas, celui de la pinacoline du triméthylisopropyl glycol, il nous est resté à la fin un résidu cétonique ne se combinant pas, ou du moins très difficilement à la semicarbazide. Nous avons tourné la difficulté en faisant l'oxime de cette cétone, au moyen du réactif de Crismer (chlorhydrate d'hydroxylamine + ZnO) et nous avons eu ainsi un dérivé cristallisé, pur, correspondant à la très petite quantité de la cétone en R-CO- formée dans la déshydratation.

§ 19. — Régénération des pinacolines pures.

La décomposition des semicarbazones en vue de régénérer les pinacolines correspondantes peut se faire en chauffant à l'ébullition ces semicarbazones avec de l'acide sulfurique dilué, ou mieux, comme le préconise MEERWEIN, avec 10 à 12 fois leur poids d'une solution à environ 20 % d'acide oxalique cristallisé. L'opération peut être effectuée dans un simple ballon à tubulure; la décomposition est immédiate et la cétone est entraînée par l'eau qui distille. On a ainsi, après extraction et rectification, la pinacoline rigoureusement pure.

Le rendement en pinacoline pure est de l'ordre de 55 à 60 % de la théorie par rapport à la quantité de pinacone initiale mise en jeu.

Dans certains cas, nous avons dû nous adresser aux oximes pour caractériser nos cétones. Ces oximes distillent très bien et cristallisent par refroidissement. Nous avons constaté qu'on peut aussi les saponifier par l'acide oxalique, mais cette réaction est moins rapide qu'avec les semicarbazones: il est nécessaire de chauffer quelque temps à l'ébullition à reflux pour provoquer l'hydrolyse complète, sans quoi l'oxime est entraînée par la vapeur en même temps que la cétone.

§ 20. — **Etablissement de la constitution des pinacolines obtenues.**

Le meilleur, sinon le seul moyen d'établir la constitution des cétones obtenues était de dégrader ces dernières par voie d'oxydation. Il est clair, en effet, que les deux cétones isomères théoriquement possibles :



doivent par oxydation fournir des acides dont la composition analytique est très différente, ce qui permet par conséquent d'en déduire la constitution de la cétone initiale.

Mais, étant donné les quantités relativement petites sur lesquelles nous avons opéré, on devait s'attendre à ce que les acides obtenus ne soient pas rigoureusement purs pour l'analyse. Aussi, les avons-nous transformés en dérivés cristallisés, en l'espèce en *amides*, qui elles, sont facilement purifiables, ce qui permet d'avoir des chiffres analytiques très concluants.

L'oxydation de nos cétones a été réalisée soit au moyen de l'hypochlorite (ou hypobromite) de sodium, soit au moyen de l'acide nitrique.

§ 21. — 1° *Emploi de l'hypochlorite ou de l'hypobromite de sodium*

L'hypochlorite de sodium a l'avantage de n'oxyder, en général, que les méthylcétones $R-CO-CH^3$ en donnant les acides $R-COOH$ par perte d'un seul atome de carbone (1). Malheureusement, l'hypochlorite étant sans action sur certaines de nos méthylcétones, nous avons dû recourir à l'hypobromite de sodium, plus actif, et plus facile à préparer au moment de l'emploi. Nous avons suivi les indications de

(1) Tiemann et Semler. Ber. (1892), t. 25, p. 3.349; (1896), t. 29, p. 539, et (1897), t. 30, p. 254.

RICHARD et LANGLAIS (1). On fait l'hypobromite dans la glace puis on verse peu à peu la cétone et on agite pendant 3 heures sur une machine à secousses. On entraîne ensuite à la vapeur le bromoforme produit dans la réaction et la pinacoline inaltérée. Par acidification de la liqueur sodique on libère l'acide formé qu'on entraîne à la vapeur ou qu'on extrait à l'éther. L'acide $R\text{-COOH}$ s'obtient ainsi, en opérant sur de petites quantités avec un rendement de 60 à 70 %.

A côté de cet acide, il se fait aussi — comme nous le verrons aux § 28 et 34 — une petite quantité d'un acide de point d'ébullition plus élevé et qui est vraisemblablement un acide hydroxylé du type $R\text{-CHOH-COOH}$ dont Richard et Langlais avaient déjà observé la formation dans des cas semblables (2).

§ 22. 2° Oxydation par l'acide nitrique

Nous avons employé parfois avec avantage l'acide nitrique pour oxyder nos pinacolines, comme le fit MEERWEIN (3) dans des circonstances analogues. La cétone fut alors chauffée à reflux avec 20 fois son poids d'acide nitrique à environ 52 % (d: 1.33) à l'ébullition pendant quelques heures. Si l'attaque n'est pas intégrale, on retraite la cétone inaltérée par un acide un peu plus concentré. Après refroidissement, on extrait à l'éther, lave à l'eau et distille. Le rendement final est presque toujours meilleur qu'avec l'hypobromite.

En faisant agir sur l'acide, le chlorure de thionyle à la température du bain-marie, on le transforme en *chlorure d'acide* sensiblement pur, distillable dans le vide, et permettant l'obtention aisée de l'*amide* correspondante, généralement bien cristallisée et facile à purifier. Il suffit pour cela

(1) Richard et Langlais. Bl. (1910), t. 7, p. 605.

(2) Richard et Langlais: Loc. cit. Voir aussi Bertil Nyberg: Ber. (1922), t. 55, p. 1.963.

(3) Meerwein. Lieb. Ann. (1913), 396, 230.

de verser peu à peu le chlorure d'acide dans un excès d'éther anhydre saturé d'ammoniac à 0°. On traite ensuite par l'eau, lave et évapore la solution étherée puis on refait cristalliser l'amide, dont l'analyse permet de confirmer la formule attribuée à l'acide. Les acides de formule $(R)(CH^3)^2C-COOH$ obtenus possédant seulement un atome de carbone de moins que les cétones initiales, on est en droit d'attribuer à celles-ci la formule: $(R)(CH^3)^2C-CO-CH^3$.

§ 23. — Préparation des cétones isomères



Afin d'avoir en mains tous les éléments de comparaison nécessaires, nous avons préparé spécialement les cétones $(CH^3)^3 \equiv C-CO-R$ et nous avons constaté qu'elles se différencient nettement des cétones isomères en $CO-CH^3$.

Tout d'abord, les points d'ébullition des cétones en $R-CO-$ sont de quelques degrés inférieurs à ceux des isomères en $CO-CH^3$. D'autre part, leurs dérivés (semicarbazones ou oximes) sont très différents des dérivés isomères. Ces diverses constatations (qui nous ont été très utiles dans les essais de séparation effectués sur les produits bruts de la déshydratation de nos pinacones) nous permettent d'affirmer que, sauf dans le cas du triméthylisopropyl glycol, ces cétones $R-CO-$ ne forment pas du tout dans la déshydratation des pinacones du type envisagé.

Ces cétones du type $R-CO-C(CH^3)^3$ ont été, suivant les cas, préparées au moyen de deux méthodes:

§ 24. — a) *Par action du chlorure de pivaloyle sur l'organo-zincique R-Zn-I*

Le chlorure du pivaloyle a été obtenu par action du chlorure de thionyle sur l'acide pivalique: $(CH^3)^3C-COOH$ (1).

(1) Cet acide pivalique a été lui-même préparé par oxydation de la pinacoline ordinaire, au moyen de l'hypobromite de soude, suivant les indications de Richard et Langlais (voir § 21).

Le zincique R-Zn-I est préparé suivant les indications de M. BLAISE (1), en chauffant l'iodure alcoolique RI avec le couple zinc-cuivre (2) en milieu toluénique et en présence d'acétate d'éthyle agissant comme catalyseur. La solution de zincique est ensuite refroidie dans l'eau glacée et l'on y ajoute goutte à goutte le chlorure d'acide



On traite par l'eau, lave la solution toluénique, puis on distille la cétone après avoir chassé le toluène.

§ 25. — b) *Par la méthode d'alcoylation de HALLER* (3)

Nous avons appliqué cette méthode à la pinacoline ordinaire: $(\text{CH}^3)^3\text{C-CO-CH}^3$. Pour cela, au moyen de l'amidure de sodium, nous avons transformé cette cétone en dérivé sodé, sur lequel nous avons fait réagir un iodure alcoolique approprié. Les 3 H du CH^3 voisin du CO sont ainsi substitués progressivement par des radicaux alcooliques. C'est de cette façon qu'a été préparée la diméthylpinacoline:



(1) Blaise. Conférence: Bl. (1911), t. 9. Voir aussi Job et Reich: Bl. (1923), 33, p. 1.414.

(2) Voir Dictionnaire de Wurtz: 1^{er} supplément, p. 697.

(3) Haller et Bauer. C. R. (1910), t. 150, p. 585.

II

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. — DÉSHYDRATATION DU N. PROPYLTRIMÉTHYLGLYCOL

§ 26. — La déshydratation de 50 grammes de glycol a été effectuée par l'acide sulfurique concentré suivant le procédé indiqué précédemment (§ 17). Nous avons obtenu 28 grammes de pinacoline brute bouillant aux environs de 150°, puis, à une température plus élevée il passe un mélange de carbures, de pinacone et de produits de condensation.

Au moyen de la semicarbazide en solution hydroalcoolique (§ 18), nous avons transformé le produit cétonique en semicarbazone, qui se fait très rapidement. On obtient un premier dépôt, très abondant d'une semicarbazone en $C^9H^{19}ON^3$, peu soluble dans l'alcool froid, de même que dans l'éther. Après cristallisation de chaud à froid, dans un mélange de ligroïne 60-80 et d'alcool, on l'obtient pure, fondant instantanément à 119-120° sur le bain de mercure.

Analyse: Pour C et H: substance: 0,2557; H²O: 0,2458; CO²: 0,5490.

	Trouvé:	Calculé pour C ⁹ H ¹⁹ ON ³
C	58,5	58,39
H	10,6	10,26

§ 27. — Régénération de la cétone correspondante.

Par ébullition avec une solution d'acide oxalique (Cf. § 19), la semicarbazone est hydrolysée en donnant la cétone dont elle dérive.

Cette cétone est constituée par un liquide incolore, d'odeur camphrée, bouillant à 149°5 sous 745 ^m/_m, de densité D₄⁰: 0,838, et possédant la composition C⁸H¹⁶O:

Analyse: Pour C et H: substance: 0,2266; H²O: 0,2556; CO²: 0,6200.

	Trouvé:	Calculé pour C ⁸ H ¹⁶ O
C	74,65	75
H	12,54	12,5

Ainsi que nous le montrerons plus loin, on se trouve en présence de la *diméthyl 4-4 hexanone 5*:



c'est-à-dire de la pinacoline en CO-CH³.

Oxime. — L'action du réactif de CRISMER sur la cétone précédente donne une oxime (C³H⁷)(CH³)²C—C(CH³)=NOH bouillant à 101-102° sous 12 ^m/_m et fondant à 58°. La combinaison est très rapide et l'oxime a grande tendance à cristalliser.

§ 28. — **Etablissement de la constitution de la pinacoline obtenue.**

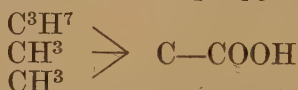
Nous avons oxydé la cétone décrite ci-dessus par l'hypobromite de sodium (Cf. § 21). Nous avons opéré sur 8 gr. de cétone pure et observé la disparition des gouttes huileuses au bout d'environ 3 heures.

A la distillation, l'acide formé passe à 98-99° sous 9^{m/m}, puis la température monte rapidement et il distille une petite quantité d'un corps — acide lui aussi — qui se solidifie immédiatement. La portion bouillant à 98-99° sous 9^{m/m} possède la composition C⁷H¹⁴O² ainsi que le montre l'analyse ci-dessous :

Analyse: Pour C. et H: substance: 0,2583; H²O: 0,2503; CO²: 0,6155.

	Trouvé:	Calculé pour C ⁷ H ¹⁴ O ²
C	64,99	64,61
H	10,77	10,77

Ce résultat indique qu'un seul atome de carbone a été détaché de la molécule, ce qui nous porte à envisager l'acide en question comme étant l'*acide propyldiméthylacétique*:



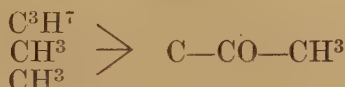
Or, cet acide a déjà été décrit par MM. HALLER et BAUER (1) qui le donnent comme bouillant à 101-102° sous 11^{m/m} et fournissant une *amide* fondant à 95-96°. Dans le but d'identifier notre acide, nous l'avons donc transformé en amide. Pour cela, nous avons essayé de faire agir une solution aqueuse saturée d'ammoniac vers 0°, sur l'éther méthylique

(1) Haller et Bauer. C. R. (1909), t. 148, p. 129.

de notre acide, que l'on obtient aisément (par CH^3OH et SO^4H^2) et qui bout à $144-145^\circ$ à pression ordinaire; mais dans ces conditions, il ne se fait pas d'amide même après plusieurs jours de contact.

Nous avons donc saponifié cet éther par la potasse alcoolique pour en régénérer l'acide correspondant, que nous avons traité par le chlorure de thionyle. Nous avons ainsi obtenu un *chlorure d'acide* bouillant à 45° sous $10^{\text{ mm}}$. Versé dans de l'éther saturé d' NH^3 à 0° , il donne immédiatement l'*amide* désirée. Celle-ci, recristallisée par évaporation de sa solution étherée, fond à $95-96^\circ$, ce qui est exactement le point indiqué par HALLER et BAUER pour la propyldiméthylacétamide.

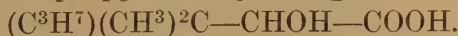
Il ne saurait donc subsister de doute en ce qui concerne la constitution de l'acide obtenu. Il en résulte que la cétone initiale dont il dérive par oxydation doit être représentée par la formule:



comme nous l'avons indiqué plus haut.

Produit secondaire de l'oxydation

Ainsi que nous l'avons dit ci-dessus, au-dessus du point d'ébullition de l'acide propyldiméthyl-acétique passe une petite quantité d'un corps se déposant en paillettes fondant vers 68° après cristallisation par l'évaporation lente de sa solution étherée. Ce corps est un acide possédant la composition de l'acide *propyldiméthyl-lactique*:



Analyse: Pour C et H: substance: 0,1564; H^2O : 0,1431; CO^2 : 0,3477.

	Trouvé:	Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{16}\text{O}^3$
C	60,63	60,00
H	10,17	10,00

Cet acide est probablement souillé d'une petite quantité d'acide propyldiméthylacétique, ce qui expliquerait le chiffre un peu trop fort en carbone. La formation d'acides de ce type avait déjà été observé dans des cas analogues par d'autres auteurs (voir § 21).

§ 29. — **Examen des eaux-mères de la semicarbazone fondant à 119-120°.**

Dans les eaux-mères de la semicarbazone de la pinacoline brute, nous avons cherché s'il existait une autre semicarbazone qui, en l'espèce, correspondrait à la cétone $C^3H^7-CO-CH(CH^3)^3$.

Cette recherche est assez délicate en ce sens que les impuretés gênent beaucoup la cristallisation de la semicarbazone contenue dans ces eaux-mères. Bref, par des évaporations partielles répétées, nous avons pu retirer une nouvelle quantité du premier dépôt fondant à 119-120° et finalement nous sommes arrivés à divers résidus fondant mal et en-dessous de 118° et que nous n'avons pu amener à un degré de pureté plus grand : les uns fondent peu nettement dès 80°, les autres fondent vers 93°, etc... N'ayant pu amener ces résidus à un point de fusion mieux défini, nous les avons réunis et les avons saponifié par l'acide oxalique. La cétone obtenue (4-gr. bouillant de 143 à 150°) a été soumise à l'oxydation par l'hypochlorite de soude fraîchement préparé. L'acide résultant de cette oxydation, et que nous avons retiré en quantité appréciable de la solution alcaline bout de 100 à 110° sous 10 ^m/m et fournit, par l'intermédiaire du chlorure d'acide, comme précédemment, une amide qui fond à 95° après cristallisation dans la ligroïne. L'acide obtenu est donc également de l'acide propyldiméthylacétique. Quant à la portion, d'ailleurs très faible, de cétone qui n'a pas été attaquée par l'hypochlorite (et qui pourrait être la cétone $R-CO-$), elle donne une semicarbazone fondant à 108° après cristallisation.

Etant donné la petite quantité obtenue (environ 0,1 gr.), nous n'avons pas pu poursuivre la purification.

En résumé, sur les 4 gr. de cétone récupérée, la majeure partie a été oxydée, et si la cétone $R-CO-$ existe, c'est en quantité tellement faible qu'il nous a été impossible d'isoler la semicarbazone qui lui correspond.

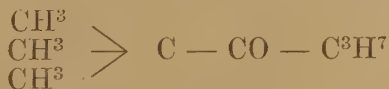
§ 30. — **Préparation de la cétone isomère, de formule $C^3H^7-CO-C(CH^3)_3$.**

Dans le but de la comparer à la pinacoline obtenue dans la déshydratation, nous avons préparé la cétone en C^3H^7-CO- par action du chlorure de pivaloyle sur le dérivé organozincique: C^3H^7-Zn-I (Cf. § 24). La cétone obtenue, distillée une seule fois, fut transformée en *semicarbazone*, que l'on obtient pure, en longues aiguilles fondant à 153-154° après cristallisation dans un mélange de ligroïne et d'alcool. On voit que ce point de fusion est de 34° plus élevé que celui de la semicarbazone de la pinacoline isomère précédemment décrite.

Analyse: Pour H: substance: 0,1822. Volume de gaz lu sur l'eau à 13°5: 35 cc. 7 sous 743,5 m/m à 15°.

Trouvé:		Calculé pour
		$C^9H^{19}ON^3$
—		—
N	22,45	22,7

Par action de l'acide oxalique (Cf. § 19), cette semicarbazone fournit à l'état pur la *diméthyl 2-2 hexanone 3*:



qui bout à 143° sous 745 m/m , c'est-à-dire 6° au-dessous du point d'ébullition de la cétone en $CO-CH^3$, son isomère.

Analyse: Pour C et H: substance: 0,2152; H²O: 0,2450; CO²: 0,5892.

	Trouvé:	Calculé pour C ⁸ H ¹⁶ O
	—	—
C	74,7	75,00
H	12,65	12,50

Densité: D ₄ : 0,829.

§ 31. — Essai d'action de NaOBr sur la diméthyl 2-2 hexanone 3.

Nous avons opéré sur une petite quantité de cétone, simplement dans le but d'observer qualitativement si l'hypobromite de soude exerce une action sur une cétone en R — CO —, où R est différent de CH³. Le mode opératoire fut celui indiqué précédemment (Cf. § 21). A l'entraînement par la vapeur, il passe un peu de cétone inaltérée et un peu d'un corps plus lourd que l'eau, qui est un dérivé bromé de la cétone. Après acidification de la liqueur sodique et extraction, on obtient un acide qui distille vers 155-160° et qui peut être de l'acide butyrique ou de l'acide pivalique (qui ont tous deux le même point d'ébullition: 161°).

Ayant transformé cet acide en chlorure puis en amide, après une seule cristallisation dans la ligroïne, nous avons obtenu ainsi un composé fondant vers 150° et se sublimant facilement. Ce point de fusion est celui de l'amide pivalique, qui, pure, fond à 155° environ.

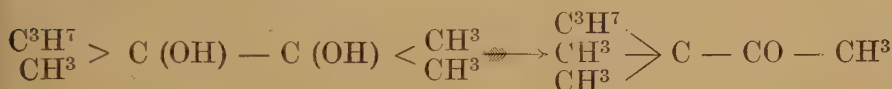
Cet essai confirme ce qu'avaient déjà constaté d'autres auteurs, à savoir que l'hypobromite de soude agit sur des cétones autres que les méthylcétones (1). Dans notre cas,

(1) Meerwein (Lieb. Ann. (1913), 396, 254). Avait déjà oxydé par l'hypobromite une cétone en — CO — C₂H₅ avec perte de deux atomes de carbone. Voir aussi: Lieb. Ann. (1893), t. 275, p. 180, et (1903), t. 327, p. 180, ainsi que Ber. (1893), t. 26, p. 2.028.

l'acide pivalique formé a trois atomes de carbone de moins que la cétone initiale et sa formation ne peut s'expliquer que par le départ du radical C^3H^7 :

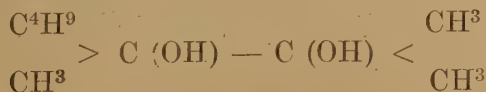


En Résumé: Si l'on compare les points d'ébullition des deux cétones isomères (149° et 143°) et les points de fusion respectifs de leurs semicarbazones (119° et 153°), on voit que les différences sont très notables. Aucune confusion n'est donc possible et c'est pourquoi nous pouvons dire que le produit unique de la transposition du triméthylisopropyl glycol est la diméthyl 3-3 hexanone 2, c'est-à-dire la pinacone en $CO - CH^3$:



II. — DÉSHYDRATATION DU N. BUTYLTRIMÉTHYLGLYCOL

§ 32. — La déshydratation de la pinacone:



a été effectuée par l'acide phosphorique en autoclave (Cf. § 16). La pinacoline formée fut entraînée à la vapeur puis distillée. Elle passe, à pression ordinaire, vers 170° , mais elle est souillée par une petite quantité d'hydrocarbures.

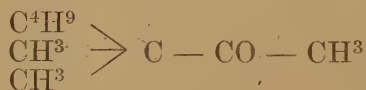
L'action de la semicarbazide sur la pinacoline brute conduit à la formation d'une semicarbazone en $C^{10}H^{21}ON^3$ qui se dépose rapidement et en quantité importante. Après cristallisation de chaud à froid dans un mélange d'alcool et de ligroïne, on l'obtient pure, en gros cristaux, fondant nettement à $130^{\circ}5$.

Analyse: Pour N: substance: 0,1630. Volume de gaz lu sur l'eau à $20^{\circ}5$: 31 cc. 1 sous 742,8 m/m à 16° .

	Trouvé:	Calculé pour $C^{10}H^{21}ON^3$
	—	—
N	21,12	21,1

§ 33. — Régénération de la cétone correspondante.

La semicarbazone précédente est facilement décomposable par chauffage avec une solution d'acide oxalique; la cétone obtenue est tout à fait pure et distille à $169^{\circ}5$ sous 735 m/m . Ainsi que nous le montrerons plus loin, cette cétone ne peut être que la *diméthyl 3-3, heptanone 2*:



Analyse: Pour C et H: substance: 0,2337; H^{20} : 0,2673; CO^2 : 0,6511.

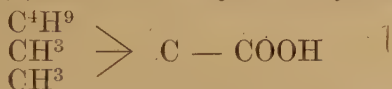
	Trouvé:	Calculé pour $C^9H^{18}O$
	—	—
C	75,98	76,05
H	12,7	12,68

Densité: D_4^{20} : 0,834.

§ 34. — **Etablissement de la constitution de cette cétone.**

Elle a été établie par oxydation hypobromique. Cette opération a été effectuée sur 1/20^e de molécule de cétone pure. L'entraînement à la vapeur élimine du bromoforme. Il reste une huile non entraînable que j'extrais à l'éther et qui est constituée par des dérivés bromés distillant de 130 à 150° sous 10 ^m/_m.

L'acide formé, libéré de sa solution alcaline par addition d'HCl fut extrait à l'éther et distillé. Il bout à 117-119° sous 12 ^m/_m, point d'ébullition qui est sensiblement celui qu'assigne MEERWEIN (1) à l'*acide butyldiméthylacétique*:



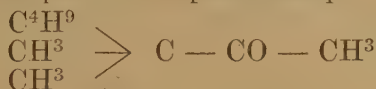
dont la formation est présumable étant donnée la structure de la pinacone initiale.

Effectivement, c'est à cet acide que nous avons affaire car, par l'intermédiaire de son chlorure qui bout vers 55° sous 10 ^m/_m préparé au moyen de SOCl² (Cf. § 22), nous l'avons transformé en une amide se déposant de la ligroïne en écailles nacrées fondant à 92° et possédant la composition C⁸H¹⁷ON qui est celle de la *butyldiméthylacétamide*.

Analyse: Pour C et H: substance: 0,2471; H²O: 0,2578.

	Trouvé:	Calculé pour C ⁸ H ¹⁷ ON
C	67	67,13
H	11,6	11,9

On se trouvait donc bien en présence de l'acide butyldiméthylacétique formé par perte d'un seul atome de carbone à partir d'une pinacoline en C⁹H¹⁸O dont par suite la constitution ne peut être que celle représentée par la formule:



Produit secondaire de l'oxydation

Le dérivé bromé non entraînable par la vapeur d'eau, bouillant de 130 à 150° sous 10^{m/m}, obtenu dans l'oxydation précédente, a été soumis à l'ébullition avec de la soude concentrée et a fourni une petite quantité d'un acide qui se solidifie immédiatement et qui, après cristallisation dans la ligroïne, fond à 93°. Ce corps possède la composition qui correspondrait à celle de l'*acide butyldiméthyl-lactique*:



lequel aurait pris naissance suivant une réaction déjà signalée (Cf. § 21 et 28).

Analyse: Pour C et H: substance: 0,1809; H²O: 0,1716; CO²: 0,4159.

	Trouvé:	Calculé pour C ⁹ H ¹⁸ O ³
C	62,7	62,07
H	10,54	10,35

Cet acide était probablement souillé d'une petite quantité d'acide butyldiméthyl-acétique.

§ 35. — Examen des eaux-mères de la semicarbazone fondant à 130° 5.

Par évaporation des eaux-mères de la semicarbazone de la pinacoline en CO — CH³, nous avons obtenu un deuxième dépôt, fondant également, après recristallisation, à 130° 5. Le troisième dépôt, recristallisé dans CH³OH, donne finalement de très petits cristaux fondant peu nettement entre 115 et 120° et possédant la même composition que le dépôt principal.

Analyse: Pour C et H: substance: 0,2223; H²O: 0,2114; CO²: 0,4910. — Pour N: substance: 0,1868. Volume de gaz lu sur l'eau à 25°: 36,2 sous 742,7 ^m/_m à 21°.

	Trouvé:	Calculé pour C ¹⁰ H ²¹ O ³
	—	—
C	60,24	60,3
H	10,57	10,55
N	21,63	21,1

Ne pouvant obtenir un point de fusion précis nous avons traité les résidus de semicarbazone fondant de 105 à 120 par l'acide oxalique et régénéré ainsi une petite quantité de cétone. L'hypochlorite de soude laisse cette cétone complètement inattaquée, mais l'hypobromite l'oxyde facilement et nous a fourni un acide qui bout vers 117° sous 10 ^m/_m et qui est également de l'acide butyldiméthylécétique. Son amide, obtenue en faisant d'abord le chlorure d'acide fond, en effet, après recristallisation, à 92°.

Les queues de cristallisation de la semicarbazone correspondaient donc aussi à la cétone en CO — CH³.

§ 36. — Préparation de la cétone R — CO isomère de la pinacolone précédente.

La cétone C⁴H⁹ — CO — C (CH³)³ a été préparée par la méthode de Blaise par action du chlorure de pivaloyle sur l'iodure de zinc butyle : C⁴H⁹ — Zn — I (Cf. § 24).

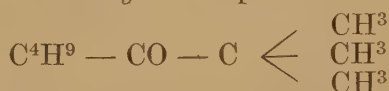
La cétone, distillée une seule fois, fut transformée en *semicarbazone* C¹⁰H²¹ON³ qui, après cristallisation dans un mélange d'alcool et de ligroïne, ou bien dans CH³OH, se dépose en fines aiguilles fondant à 142-143° soit 12-13° plus haut que son isomère.

Analyse : Pour N : substance : 0,1984. Volume de gaz lu sur l'eau à 19° : 37 cc, 1 sous 748 ^m/_m à 16°.

	Trouvé:	Calculé pour C ¹⁰ H ²¹ ON ³
	—	—
N	21,23	21,1

En décomposant, comme d'habitude, cette semicarbazone par l'acide oxalique on obtient à l'état pur la :

diméthyl 2.2 heptanone 3 :



bouillant à 164° sous 735 ^m/_m soit environ 6° au-dessous de son isomère.

Analyse : Pour C et H : substance : 0,2556 ; H²O : 0,2912 ; CO² : 0,7113.

	Trouvé:	Calculé pour C ⁹ H ¹⁸ O
	—	—
C	75,9	76,05
H	12,67	12,68

Densité : D₄^u : 0,823.

En Résumé : De la comparaison des points d'ébullition respectifs des cétones isomères (169,5° et 164°) et des points de fusion respectifs de leurs semicarbazones (130°,5 et 142°) ; ainsi que des produits fournis par l'oxydation hypobromique il résulte que le produit unique de la transposition du butyltriméthyl glycol est la diméthyl 3.3. heptanone 2 :



c'est-à-dire la pinacoline en CO — CH³, comme dans le cas étudié en I (§ 26 à 31).

III. — DÉSHYDRATATION DU N. AMYLTRIMÉTHYLGLYCOL

§ 37. — La déshydratation de ce glycol a été essayée une première fois au moyen de l'acide phosphorique en autoclave (cf. § 16). A la distillation nous avons retrouvé la majeure partie de la pinacone inaltérée et il restait un faible résidu goudronneux.

En employant l'acide sulfurique concentré froid (§ 17) la déshydratation du glycol a été complète et nous avons obtenu, avec un rendement de 70 %, une pinacoline qui distille à peu près pure à 74° sous 9 ^m/m et dont nous avons fait la semicarbazone. Cette semicarbazone se dépose rapidement. Le premier dépôt, recristallisé dans CH³OH a été obtenu en gros cristaux tabulaires fondant à 106°. Les 2° et 3° dépôts, purifiés par entraînement à la vapeur des impuretés volatiles, puis recristallisés dans CH³OH conduisent également à la même semicarbazone fondant à 106°.

Cette *semicarbazone* possède la composition C¹¹H²³ON³:

Analyse: Pour N: substance: 0,2015. Volume de gaz lu sous l'eau à 19°: 36cc,05 sous 740,6 à 16°.

	Trouvé:	Calculé pour C ¹¹ H ²³ ON ³
N	19,88	19,72

Le dernier dépôt de semicarbazone est constitué par de fins cristaux (après cristallisation dans l'alcool méthylique) fondant peu nettement vers 90°. Etant donnée la petite quantité obtenue nous n'avons pu poursuivre sa purification en vue d'obtenir un point de fusion défini.

§ 38. — **Régénération de la cétone correspondante.**

Par action d'une solution bouillante d'acide oxalique (cf. § 19) sur la semicarbazone fondant à 106° on régénère à l'état pur une cétone en $C^{10}H^{20}O$, bouillant à 75° sous 10^m/_m et qui, d'après ce que nous verrons ci-dessous, n'est autre chose que la :

diméthyl 3.3. octanone 2:



c'est-à-dire la pinacoline en $CO - CH^3$.

Analyse: Pour C et H: substance: 0,2444 ; H^2O : 0,2822 ; CO^2 0,6879.

	Trouvé:	Calculé pour $C^{10}H^{20}O$
	—	—
C	76,77	76,92
H	12,83	12,82

Densité : $D_4^2 = 0,843$.

§ 39. — **Etablissement de la constitution de cette cétone.**

L'oxydation de la cétone ci-dessus, en vue d'établir sa constitution, a été effectuée cette fois au moyen de l'acide nitrique, qui semble fournir un acide plus pur que celui qu'on obtient au moyen de l'hypobromite de soude.

En faisant bouillir la cétone à reflux avec de l'acide nitrique à 52 % nous n'avons oxydé que 1/3 de la quantité mise en jeu. La cétone retrouvée a été alors traitée par l'acide à 58 % et nous avons obtenu une oxydation presque complète, avec un rendement satisfaisant, en un *acide* bouillant à 130°

sous 12 ^m/_m. L'analyse montre que l'on se trouve en présence d'un acide en C⁹H¹⁸O², provenant par conséquent de la cétone précédente par perte d'un seul atome de carbone.

Analyse: Pour C et H: substance: 0,2375 ; H²O:0,2430 ; CO²:0,5926.

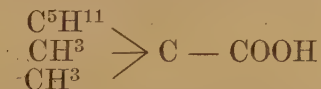
	Trouvé:	Calculé pour C ⁹ H ¹⁸ O ²
C	68,05	68,35
H	11,37	11,39

Le *chlorure* de cet acide (obtenu par action du chlorure de thionyle) bout à 74-76° sous 10^m/_m. Versé dans de l'éther anhydre saturé d'ammoniac il donne l'*amide* correspondante qui se dépose en paillettes nacrées fondant à 101-102 après cristallisation dans le pétrole 60-80.

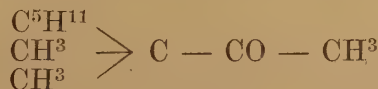
Analyse: Pour N: substance: 0,2557. Volume de gaz lu sur l'eau à 28°: 21cc,9 sous 747 ^m/_m à 25°.

	Trouvé:	Calculé pour C ⁹ H ¹⁹ ON
N	9,15	8,92

L'analyse de cette amide confirme la formule de l'acide qui ne peut donc être que l'*acide amyldiméthylacétique* :



Ce qui conduit, pour la pinacoline dont il dérive, à la formule :



C'est-à-dire à la pinacoline en CO — CH³ comme nous l'avons déjà annoncé plus haut.

§ 40. — Préparation de la cétone R — CO isomère de la pinacolone précédente.

Nous avons préparé la cétone: $C^5H^{11} - CO - C(CH^3)_3$ par action du chlorure de pivaloyle sur l'iodure de zinc amyle $C^5H^{11} - Zn - I$ (cf. § 24). Pour avoir avec certitude l'iodure d'amyle normal nous avons préparé synthétiquement de l'alcool amylique par la méthode de M. Grignard (1) en faisant agir du trioxyméthylène sec sur le bromure de n. butylmagnésium: $C^4H^9 - Mg - Br$. Le rendement est d'environ 55 % en alcool amylique n. pur.

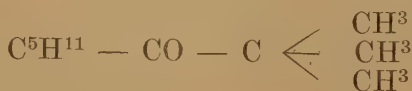
La cétone obtenue dans la condensation, soumise à l'action de la semicarbazide en solution hydroalcoolique fournit une *semicarbazone* qui, recristallisée dans un mélange de ligroïne et d'alcool se dépose en fines aiguilles fondant à 139-140°.

Analyse: Pour N: substance: 0,2125. Volume de gaz lu sur l'eau à 20° : 37cc,8 sous 735 ^m/_m à 18°.

Trouvé:		Calculé pour
		$C^{11}H^{20}ON^3$
N	20	19,72

L'acide oxalique à l'ébullition permet de régénérer de cette semicarbazone la :

diméthyl 2.2. octanone 3 à l'état pur



Elle constitue un liquide incolore bouillant à 72° sous 10^m/_m soit 3° au-dessous de son isomère en CO — CH³.

(1) Grignard et Fessier. C. R. (1902), t. 134, p. 107.

Analyse: Pour C et H: substance: 0,2387 ; H²O:0,2746 ; CO²: 0,6750.

	Trouvé:	Calculé pour C ¹⁰ H ²⁰ O
C	77,12	76,92
H	12,78	12,82

Densité: D₄²⁰: 0,834.

En Résumé: En comparant les points d'ébullition des cétones isomères (75° et 72° sous 10^{m/m}) et les points de fusion respectifs de leurs semicarbazones (106 et 139°) on voit qu'aucune confusion n'est possible et que la déshydratation du n. amyl triméthyl glycol conduit bien uniquement à la diméthyl 3.3 hexanone 2



c'est-à-dire à la pinacoline en CO — CH³ comme dans les cas précédemment envisagés.

IV. — DÉSHYDRATATION DE L'ISOPROPYLTRIMÉTYLGLYCOL

§ 41. — La déshydratation de ce glycol a été effectuée par l'acide sulfurique à froid.

24 g. de pinacone ont donné 18 g. de pinacoline brute bouillant de 140 à 160°, mais dont la majeure partie passe de 147 à 153. Par action de la semicarbazide nous avons obtenu rapidement une *semicarbazone* en C⁹H¹⁹ON³. Après recristallisation dans l'alcool méthylique nous l'avons obtenue pure, en gros cristaux fondant à 150°.

Analyse: Pour N: substance: 0,1748. Volume de gaz lu sur l'eau à 27°: 37cc sous 751 ^m/_m à 24°.

	Trouvé:	Calculé pour C ⁹ H ¹⁹ ON ³
	—	—
N	22,85	22,7

§ 42. — Régénération de la cétone correspondante.

Par action de l'acide oxalique sur la semicarbazone précédente nous en avons régénéré la cétone dont elle dérive, cétone qui est un liquide d'odeur camphrée, bouillant à 150-151° sous 750 ^m/_m et possédant la composition C⁸H¹⁶O. Le rendement en pinacolone pure a été de 55 % de la théorie, à partir du glycol.

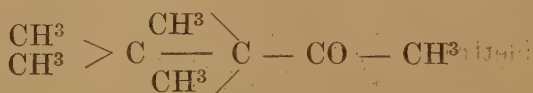
Analyse: Pour C et H: substance: 0,2021 ; H²O: 0,2258 ; CO²: 0,5540.

	Trouvé:	Calculé pour C ⁸ H ¹⁶ O
	—	—
C	74,76	75
H	12,48	12,5

Densité : D₄²⁰: 0,856.

Ainsi que nous l'établirons plus loin cette cétone n'est autre que la :

triméthyl 2.3.3. pentanone 5 :



Par action du réactif de Crismer nous avons transformé cette cétone en *oxime* bouillant à 104-105° sous 14 ^m/_m. Par évaporation de sa solution éthérée on l'obtient en gros cristaux fondant à 41°.

Analyse: Pour N: substance: 0,2712. Volume de gaz lu sur l'eau à 24°: 24cc,95 sous 742,2 à 23°.

	Calculé pour
Trouvé:	$C^8H^{17}ON$

N	10	9,8
---	----	-----

Décomposée par ébullition avec une solution d'acide oxalique elle fournit une cétone que nous avons oxydée dans le but de déterminer sa constitution.

§ 43. — Etablissement de la constitution de cette cétone

L'oxydation de la cétone ci-dessus a été effectuée par l'acide nitrique à 52 % à l'ébullition et nous a fourni un *acide* bouillant à 104-105° sous 12 ^m/m, se prenant immédiatement en masse dans le ballon récepteur et fondant à 41-42°.

Analyse: Pour C et H: substance: 0,2071 ; H²O: 0,1986 ; CO²: 0,4841.

	Calculé pour
Trouvé:	$C^7H^{14}O^2$

C	63,75	64,6
H	10,65	10,77

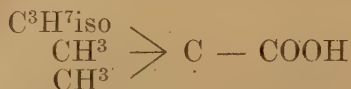
Cette analyse montre que l'acide obtenu n'est pas rigoureusement pur, mais l'analyse de l'amide correspondante va nous permettre de confirmer la formule de cet acide.

Par action du chlorure de thionyle à l'ébullition l'acide en question fournit un *chlorure* bouillant à 148-150 à pression ordinaire. Versé dans une solution saturée d'ammoniac dans l'éther il nous a fourni une *amide* qui se dépose en fins cristaux fondant à 129°, après cristallisation dans le benzène.

Analyse: Pour N : substance : 0,1300. Volume de gaz lu sur l'eau à 26° : 13cc sous 744,6 à 23°.

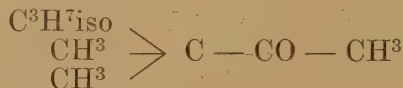
	Trouvé :	Calculé pour
		C ⁷ H ¹⁵ ON
N	10,77	10,85

L'acide obtenu possède donc bien la composition C⁷H¹⁴O². Provenant d'une cétone en C⁸H¹⁶O par perte d'un seul atome de carbone, il ne peut être autre chose (étant donnée la constitution de la pinacone initiale) que l'acide *isopropyl diméthylacétique*:



La pinacoline dont il dérive, bouillant à 150-151° est bien par conséquent la :

triméthyl 2.3.3. pentanone 5 :



ainsi que nous le disions plus haut.

§ 44. — Examen des eaux-mères de la semicarbazone fondant à 150°.

Par évaporation des eaux-mères nous avons obtenu 3 dépôts successifs qui donnent tous, après recristallisation dans CH³OH, la même semicarbazone fondant à 150°.

Il ne reste finalement qu'un résidu incristallisable — ne dépassent pas 0,1 g. — et 3 g. de cétone impure bouillant de 133 à 150°. Cette cétone ne donne pas de semicarbazone en quantité appréciable, même par une action prolongée de la semicarbazide. Par contre, en la soumettant à l'action du réactif de Crismer nous avons obtenu une oxime fondant à

141°. Cette oxime, ainsi que nous le verrons plus loin, est celle de la diméthyl 2.2.4 pentanone³ : $\text{C}^3\text{H}^7_{\text{iso}} - \text{CO} - \text{C}(\text{CH}_3)^3$ c'est-à-dire de la pinacoline isomère en $\text{R} - \text{CO} -$, La quantité obtenue de cette dernière cétone est extrêmement faible.

§ 45. — Préparation de cette cétone isomère en $\text{R} - \text{CO}$.

La diméthylpinacoline ou *triméthyl 2.2.4. pentanone 3*



a déjà été préparée par MM. Haller et Bauer (1) qui la donnent comme bouillant à 133-135° et fournissant une oxime fondant à 141°.

Nous avons répété cette préparation qui consiste à méthyler 2 fois la pinacoline ordinaire, au moyen de l'amidure de sodium et de l'iodure de méthyle. Nous avons trouvé pour la cétone le même point d'ébullition, et pour l'oxime le même point de fusion que ceux indiqués par les auteurs précités. La semicarbazone n'étant pas décrite nous l'avons préparée au moyen de la semicarbazide en solution concentrée dans l'acide acétique. Cette semicarbazone se fait très mal, et même par une action prolongée : 10 g. de cétone ne nous ont donné que 2 g. de *semicarbazone*. Par cristallisation dans un mélange de ligroïne et d'alcool on obtient un premier dépôt de gros cristaux fondant à 132°.

(1) Haller et Bauer. C. R. (1910), t. 150, p. 583, et Ann. Ch. (1913), t. 29, p. 233. Remarque: MM. Haller et Bauer (Ann. Ch. (10), 1924, t. 1, p. 292) ont décrit la formation de la diméthylpinacoline par action de CH_3I sur l'isobutyron sodée, mais ils donnent par erreur le point de fusion de 151° à l'oxime correspondante, bien qu'ils disent que ce point est celui que Nef et eux avaient donné antérieurement. Les mémoires antérieurs portent 140-141, ce qui est d'ailleurs le point de fusion que nous avons trouvé.

Analyse: Pour N: substance: 0,1682. Volume de gaz lu sur l'eau à 27°: 35cc,5 sous 751,2 à 25°.

	Trouvé:	Calculé pour C ⁹ H ¹⁹ ON ³
N	22,82	22,7

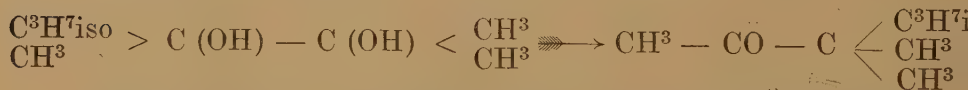
Le deuxième dépôt fond au même point que le premier, mais le dernier dépôt — dont nous avons juste la quantité pour l'analyse est une poudre très légère fondant à 109°. L'analyse suivante montre que l'on a affaire à un mélange des semicarbazones de la monométhyl et de la diméthylpinacoline. Les chiffres trouvés sont en effet compris entre les pourcentages de ces deux semicarbazones.

Analyse: Pour C et H: substance: 0,2075 ; H²O: 0,1891 ; CO²: 0,4339.

Pour N: substance: 0,1401. Volume de gaz lu sur l'eau à 25°,5: 30cc,7 sous 747,9 à 24°.

		Monométhyl pinacoline C ⁸ H ¹⁷ ON ³	Diméthyl pinacoline C ⁹ H ¹⁹ ON ³
	Trouvé:		
C	57	56,1	58,4
H	10,1	9,9	10,3
N	23,8	24,6	22,7

En Résumé: De la comparaison des points d'ébullition des cétones isomères (150-151° et 133-135°) et des points de fusion de leurs semicarbazones (150 et 132°) il résulte qu'aucune confusion n'est possible. La déshydratation de l'isopropyltriméthyl glycol conduit donc principalement à la cétone en CO — CH³ :



comme dans les cas précédemment étudiés avec cette différence qu'ici on a également obtenu une très petite quantité de la cétone isomère : C³H⁷_{iso} — CO — C (CH³)³.

V. — DÉSHYDRATATION DE L'ISOBUTYLTRIMÉTHYLGLYCOL

§ 46. — La déshydratation de ce glycol a été effectuée au moyen de l'acide sulfurique concentré froid selon les indications du § 17.

50 g. de pinacone ont donné, à la deuxième rectification, 30 g. de pinacoline passant en majeure partie vers 64° sous 18 ^m/m.

La semicarbazide nous a fourni 3 dépôts successifs d'une *semicarbazone*, qui, après recristallisation dans un mélange de ligroïne et d'alcool, donne de gros cristaux fondant tous à 133° et possédant la composition C¹⁰H²⁰ON³.

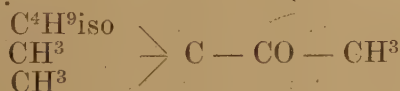
Analyse: Pour N: substance: 0,1872. Volume du gaz lu sur l'eau à 25°: 36cc,2 sous 751,3 à 24°.

	Trouvé:	Calculé pour C ¹⁰ H ²¹ ON ³
N	21,14	21,1

Il ne reste finalement qu'un faible résidu huileux, incristallisable, ne se solidifiant pas, même sur une plaque de porcelaine poreuse.

Régénération de la cétone correspondante.

Par action d'une solution d'acide oxalique dans les conditions habituelles cette semicarbazone fondant à 133° fournit la pinacoline pure bouillant à 164-165° sous 750 ^m/m et à laquelle — comme nous le verrons ci-dessous — il faut attribuer la formule :



c'est-à-dire la formule correspondant à la : *triméthyl 2.4.4' hexanone 5*.

Analyse: Pour C et H: substance: 0,2360 ; H²O: 0,2697 ; CO²: 0,6572.

	Trouvé:	Calculé pour C ⁹ H ¹⁸ O
C	75,95	76,05
H	12,7	12,68

Densité : D₄ : 0,845.

Oxime : Quelques grammes de cétone pure, régénérée de sa semicarbazone, traités par le réactif de Crismer ont donné une oxime bouillant à 110-111° sous 14 m/m, qu'on obtient en fins cristaux fondant à 61° en refroidissant sa solution étherée concentrée.

Analyse: Pour N: substance: 0,2984. Volume de gaz lu sur l'eau à 25°: 21cc,05 sous 741,3 à 23°.

	Trouvé:	Calculé pour C ⁹ H ¹⁹ ON
N	9,05	8,92

§ 47. — Etablissement de la constitution de la cétone ci-dessus.

La cétone pure, bouillant à 164-165°, oxydée par ébullition avec l'acide nitrique à 52 % (cf. § 22) fournit quantitativement un *acide* bouillant vers 114° sous 14 m/m. Par action du chlorure de thionyle à l'ébullition cet acide fournit un *chlorure* bouillant vers 67° sous 14 m/m, qui versé dans une solution saturée d'NH³ dans l'éther donne l'*amide* correspondante, qu'on obtient pure, en paillettes brillantes, fondant à 71°, après cristallisation dans la ligroïne 60-80°.

Analyse: Pour N : substance : 0,2229. Volume de gaz lu sur l'eau à 22°,5 : 24cc,25 sous 751,9 à 22°.

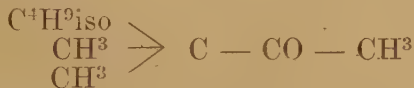
	Trouvé :	Calculé pour
		C ⁸ H ¹⁷ ON
N	9,85	9,72

Cet analyse permet d'attribuer à l'acide correspondant la composition C⁸H¹⁶O². Cet acide possédant un atome de carbone de moins que la cétone dont il dérive, ne peut donc être autre chose que :

l'acide *isobutyldiméthylacétique*



et la cétone initiale a par conséquent la formule :



C'est donc la *triméthyl 2. 4. 4 hexanone 5* ainsi que nous l'avions déjà annoncé.

§ 48. — Préparation de la cétone isomère en R — CO.

La cétone C⁴H⁹ iso — CO — C $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array}$, isomère de la pinacoline précédente a déjà été obtenue par MM. HALLER et BAUER (1) qui donnent comme point d'ébullition 157-158° et comme point de fusion de l'oxime : 77-78°.

Nous l'avons préparée — dans le but d'obtenir sa semicarbazone — par condensation de l'iodure de zinc isobutyle : C⁴H⁹iso — Zn — I avec le chlorure de pivaloyle. Le rende-

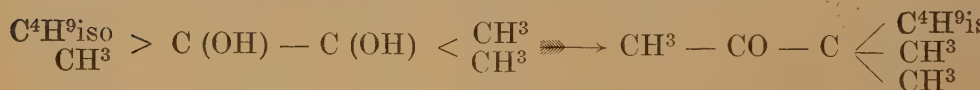
(1) Haller et Bauer. C. R. (1910), t. 150, p. 588.

ment a été très mauvais. La cétone brute a été transformée en *semicarbazone* que l'on obtient en fins cristaux fondant à 145° après recristallisation dans un mélange de ligroïne et d'alcool.

Analyse: Pour N: substance: 0,1266. Volume de gaz lu sur l'eau à 29°: 25cc,3 sous 750,5 à 25°.

Trouvé:		Calculé pour
		$C^{10}H^{21}ON^3$
—		—
N	21,39	21,11

En Résumé: Le résultat de l'oxydation de la pinacoline obtenue et la comparaison des points d'ébullition des deux cétones isomères (164-165° et 157-158°) ainsi que les points de fusion respectifs de leurs semicarbazones (133 et 145°) montrent que la déshydratation de l'isobutyltriméthyl glycol conduit bien uniquement à la triméthyl 2.4.4 hexanone 5.



c'est-à-dire à la pinacoline en $CO - CH^3$.

TROISIÈME PARTIE

DISCUSSION DES RÉSULTATS

§ 49. — Des expériences ci-dessus décrites, jointes à celles qui ont été relatées antérieurement (cf. § 4) il résulte que l'on connaît actuellement les produits auxquels conduit la déshydratation des pinacones du type $(R) (CH^3) C (OH) - C (OH) (CH^3)_2$ où R représente successivement les radicaux.



Nous rappelons que, dans tous les cas, la transposition s'est effectuée de telle sorte que la formation de la pinacoline $(R) (CH^3)_2C - CO - CH^3$ a été, sinon exclusive, toujours largement prépondérante, à tel point qu'il n'a été possible de mettre en évidence la présence d'une quantité d'ailleurs très faible des pinacolines isomères $R - CO - C (CH^3)_3$ qu'à partir du triméthylisopropyl glycol et surtout du triméthyl-tert. butyl-glycol.

Au point de vue pratique l'ensemble de nos recherches montre qu'on pourra toujours isoler dans un état de pureté parfaite les pinacolines (R) $(\text{CH}^3)^2 \text{C} - \text{CO} - \text{CH}^3$ en passant par l'intermédiaire de leurs semicarbazones ou de leurs oximes, corps bien cristallisés et dont on régénère facilement la cétone correspondante.

§ 50. — Au point de vue théorique les résultats acquis nous suggèrent quelques considérations qui nous obligent à exposer d'abord les principes de la « THÉORIE DE L'AFFINITÉ VARIABLE » (1).

En 1881 Claus (2) avait émis l'idée que l'énergie chimique d'un atome de carbone n'est pas forcément divisée en 4 parties égales. La force attractive d'un atome de carbone serait une force unique qui ne se décomposerait en 4 parties qu'au moment de la combinaison. Cette idée a été reprise par Werner et s'est développée ces dernières années grâce surtout à Meerwein et à Orékhoff.

Le carbone, s'il est unis à 4 radicaux monovalents égaux rayonne à chacun d'eux une partie égale de son affinité. Mais si les radicaux sont différents, le carbone répartit différemment entre eux son affinité. La quantité d'affinité échangée dans ce cas entre le carbone et chaque radical est désignée sous le nom de « *capacité affinitaire* » du radical en question.

Cette capacité affinitaire est essentiellement variable, aussi la valeur d'une simple liaison $\text{C} - \text{C}$ (toujours identique à elle-même dans la théorie classique) variera beaucoup suivant la capacité affinitaire des radicaux soudés aux deux atomes de carbone. Ces deux atomes utilisent, en effet, pour leur liaison entre eux, le reste de l'affinité laissée libre par les six autres atomes ou radicaux du système $(\text{R})^3 \text{C} - \text{C}$

(1) Voir à ce sujet la conférence de Orékhoff. Rev. Gén. des Sc. (1923), p. 264.

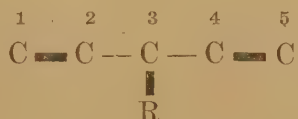
(2) Claus. Ber. (1881), t. 14, p. 432.

(R)³. De là vient le nom de « théorie de l'affinité variable » qu'on a donné à cette théorie.

En tenant compte des considérations précédentes, si dans une chaîne :



nous introduisons, en 3 par exemple, un radical R à grande capacité affinitaire, l'atome de carbone 3 sera appauvri et disposera de moins d'affinité pour ses liaisons avec les atomes de carbone 2 et 4. Par contre, les atomes de carbone 2 et 4 posséderont une plus grande quantité d'affinité disponible pour leurs liaisons avec les atomes de carbone 1 et 5. On voit donc que les liaisons (2-3) et (3-4) seront affaiblies, tandis que les liaisons (1-2) et (4-5) seront renforcées. Si, comme on est convenu de le faire habituellement, on représente les liaisons fortes par un trait gros et les liaisons affaiblies par un trait fin, on obtiendra en définitive un schéma dans le genre du suivant :



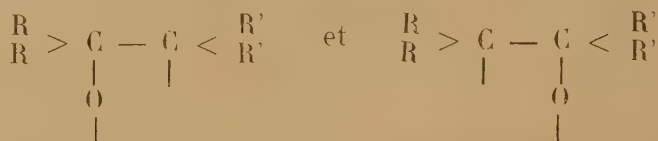
Il y aurait donc une sorte d'alternance de la force des liaisons, qui provoquerait une périodicité des propriétés.

Meerwein, appliquant ces idées à l'étude des transpositions pinacoliques, a entrepris de comparer par ce moyen la valeur de la capacité affinitaire des différents radicaux et voici succinctement les conclusions auxquelles il est arrivé :

§ 51. — 1° *Cas des pinacones asymétriques* du type

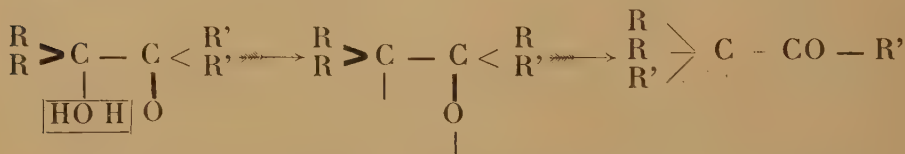


pouvant, suivant l'OH qui est éliminé, donner les deux structures intermédiaires ci-dessous :

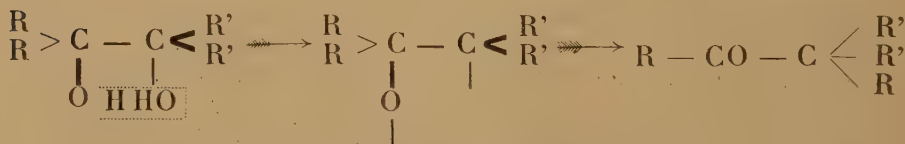


la marche de la réaction est déterminée par la *stabilité relative* de chacun des deux hydroxyles.

A) Si le radical R possède une capacité affinitaire plus grande que celle du radical R', l'atome de carbone portant les radicaux R dispense à l'OH auquel il est lié une part d'affinité plus faible que celle qui est dispensée à l'autre OH par l'atome de carbone portant les radicaux R'. Autrement dit, l'OH voisin des radicaux R sera lié moins solidement que l'autre et sera par conséquent éliminé. Il en résultera la formation de la pinacoline en — CO — R', conformément au schéma



B) Si, au contraire, la capacité affinitaire de R' est plus grande que celle de R, ce sera l'inverse qui se produira et on aura la pinacoline en R — CO — isomère de la précédente



Enfin, si la capacité affinitaire de R a une valeur voisine de celle de R', on aura un mélange des deux pinacolines isomères, mélange dont la composition permettra de calculer les valeurs numériques relatives des capacités affinitaires de R et de R'.

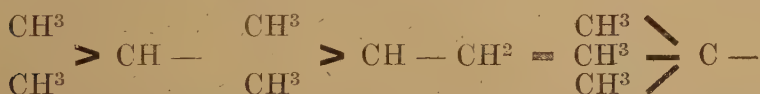
Ainsi, la déshydratation de l'as. diméthyl-diéthyl-glycol (1) ayant fourni une partie de cétone en $\text{CO} - \text{CO} - \text{CH}^3$ pour vingt parties de cétone $\text{CO} - \text{C}^2\text{H}^5$, on en conclut que la capacité affinitaire du radical CH^3 peut être représentée par le chiffre 20, tandis que celle du radical C^2H^5 sera représentée par le chiffre 1.

Bref, en opérant d'une façon analogue avec d'autres pinacones, Meerwein a attribué aux capacités affinitaires des divers radicaux aliphatiques normaux les valeurs numériques ci-dessous :

Méthyl:	$\text{CH}^3 -$	20
Ethyl:	$\text{CH}^3 - \text{CH}^2 -$	1
n. propyl:	$\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 -$	16
n. butyl:	$\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 -$	10

Ces résultats confirment jusqu'à un certain point le changement alterné, en quelque sorte périodique, de la capacité affinitaire des radicaux envisagés. Ils montrent, en outre, que les différences vont en s'atténuant quand la condensation en carbone devient plus élevée.

Dans le cas des chaînes ramifiées, on se rend compte qu'il faut représenter les radicaux *isopropyle*, *isobutyle* et *butyle tertiaire* par les schémas ci-dessous :



schémas qui indiquent que les radicaux isopropyle et butyle-tertiaire doivent avoir une capacité affinitaire extrêmement réduite.

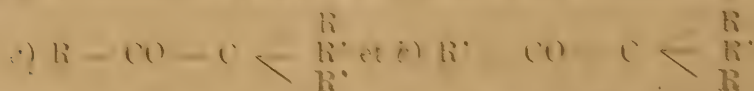
§ 52. — 2° Cas des pinacones symétriques du type
 $\begin{array}{c} \text{R} \\ > \text{C} (\text{OH}) - \text{C} (\text{OH}) < \\ \text{R}' \end{array}$ Ici doit intervenir un facteur
 R'

(1) Meerwein. Lieb. Ann. (1919), t. 419, p. 121, et Bertil Nybergh: Ber. (1922), t. 55, p. 1.960.

autre que la stabilité relative de chacun des OH, puisque ces deux groupements sont équivalents entre eux. La déshydratation ne donnera par conséquent qu'une seule et même structure intermédiaire



qui peut néanmoins fournir deux pinacolines isomères :



suivant que ce sera le radical R ou le radical R' qui émigre.

Par suite, il faut admettre que dans de pareils cas le sens de la réaction est déterminé, non pas par la stabilité relative des deux OH, laquelle est la même, mais par les « aptitudes migratrices relatives » des radicaux R et R'.

Si R' émigre plus facilement que R on aura la pinacoline a.

Si R émigre plus facilement que R' on aura la pinacoline b.

Enfin, si les facultés migratrices de R et de R' sont sensiblement égales entre elles, on aura un mélange de deux pinacolines possibles.

En ce qui concerne les radicaux acycliques, Tiffeneau et Oarkuoff (1) ont été conduits par leurs travaux à émettre l'opinion que les « radicaux éthyle et n. butyle ont des aptitudes migratrices supérieures à celles des radicaux méthyle et n. propyle et que ce dernier possède les aptitudes migratrices les moins marquées ».

En particulier, « si on oppose un radical CⁿH_n à un radical CH₃, on observe la migration exclusive de ce dernier ». Par ordre de grandeur décroissante des aptitudes

(1) Tiffeneau et Orékhoff, *Bl.* (1924), t. 23, p. 1.650.

migratrices les radicaux envisagés pourraient être ainsi rangés :

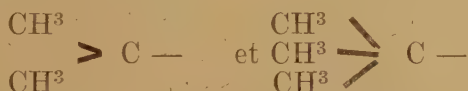


En comparant cet ordre de classement sous le rapport des aptitudes migratrices, avec l'ordre de classement des mêmes radicaux sous le rapport de leurs capacités affinitaires (Cf. § 51) :



les auteurs précités en ont déduit qu'en règle générale les radicaux *aliphatiques* à faible capacité affinitaire doivent avoir une grande facilité migratrice.

On remarquera que, s'il en est bien ainsi, les radicaux isopropyle et tert-butyle :

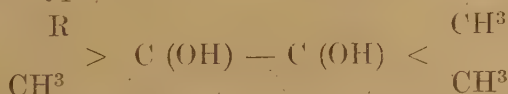


doivent émigrer avec une extrême facilité.

On voit enfin, par tout ce qui précède, que les notions de « capacité affinitaire » et « d'aptitude migratrice » sont deux facteurs qu'il ne faut pas confondre et qui, suivant les circonstances, entrent en jeu séparément ou simultanément.

§ 53. — Application des notions précédentes à l'examen des résultats de nos transpositions.

Cet exposé terminé, rapprochons les différentes indications ci-dessus des résultats fournis par la déshydratation de nos pinacones du type

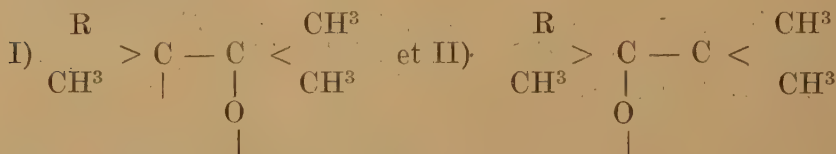


Evidemment, les expériences auxquelles nous nous sommes

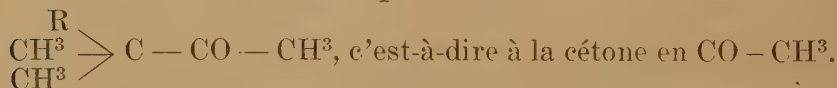
livrés ne peuvent permettre d'évaluer directement ni la valeur de la capacité affinitaire, ni celle de l'aptitude migratrice des différents radicaux, puisque ces deux facteurs interviennent simultanément dans les pinacones du type envisagé.

Mais, indépendamment de l'intérêt qu'elles présentent au point de vue pratique, ces expériences entraînent avec elles quelques enseignements théoriques dont l'importance n'est pas négligeable et qui ne sont pas toujours d'accord avec les évaluations de MEERWEIN et de TIFFENEAU, comme on le verra par ce qui suit.

Les pinacones sur lesquelles ont porté nos essais peuvent, par déshydratation donner naissance aux deux structures intermédiaires :



Le schéma I conduit à la pinacolone A :



Par contre, le schéma II peut conduire, soit à cette même cétone A : $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{C} \begin{array}{c} \text{R} \\ < \\ \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array}$, si c'est R qui émigre ;

soit à la cétone isomère B : $\text{R} - \text{CO} - \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ < \\ \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array}$ si c'est le radical CH^3 qui émigre.

La formation généralement exclusive de la pinacolone A paraît donc logique à première vue, puisque cette cétone a au moins deux chances contre une de prendre naissance.

§ 54. — Mais approfondissons davantage la question et, pour fixer les idées, examinons par exemple le cas du triméthyl n. propyl glycol :



Ainsi que nous l'avons relaté (§ 51), le radical $C^3H^7(n)$ aurait, selon MEERWEIN, une capacité affinitaire représentée par le chiffre 16, alors que celle du CH^3 serait représentée par le chiffre 20. Autrement dit, le radical C^3H^7n aurait une capacité affinitaire approximativement égale aux $8/10^e$ de celle du radical CH^3 .

Les deux OH de la pinacone ci-dessus devraient donc être sensiblement équivalents entre eux et pourraient par suite se détacher presque indifféremment. En un mot, les deux structures intermédiaires I et II devraient se former en quantité à peu près égale, avec une légère prépondérance de la forme II, puisque l'OH voisin de l'ensemble $(CH^3)^2$ est attaché un peu moins énergiquement que l'autre.

Mais la forme II remplit précisément les conditions d'opposition d'un groupe C^3H^7n à un groupe CH^3 et par conséquent, d'après les indications de TIFFENEAU (Cf. § 52), elle devrait, *par migration du CH^3* , conduire exclusivement à la pinacoline B: $C^3H^7n - CO - C(CH^3)^3$, de sorte que, théoriquement, le bilan final de la déshydratation serait approximativement le suivant:

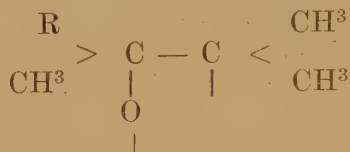
Pinacoline A provenant de la forme I : un peu moins de 50 %

Pinacoline B provenant de la forme II : un peu plus de 50 %

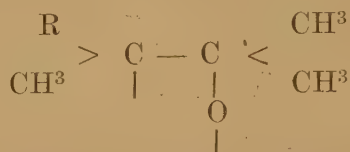
Or, c'est là une déduction subjective qui n'est aucunement vérifiée par les faits, puisque pratiquement nous n'avons pas pu isoler une quantité décevante de cette pinacoline B et que nous n'avons obtenu que la pinacoline A.

§ 55. — De cette divergence entre le résultat prévu par le raisonnement et le résultat fourni par l'expérience, nous devons conclure que les principes sur lesquels nous avons basé ce raisonnement ne sont pas exacts et qu'il faut chercher une autre explication.

Cette explication, on peut la trouver en écartant l'idée de la formation de la structure intermédiaire II :



et en admettant seulement la formation de la structure I :



structure qui ne peut donner que la cétone en $\text{CO} - \text{CH}^3$, c'est-à-dire la pinacolone A.

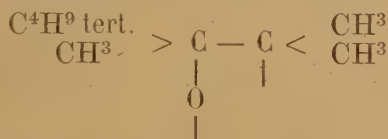
Mais alors, la conséquence immédiate de cette hypothèse serait que, dans la pinacone initiale, l'OH attaché à l'atome de carbone portant le radical R, était lié moins énergiquement que l'autre, puisque c'est lui qui a été éliminé.

Cela revient à dire que l'ensemble des capacités affinitaires des radicaux ($\text{R} + \text{CH}^3$) serait supérieure à la capacité affinitaire des deux radicaux CH^3 et qui, par conséquent, le radical C^3H^7 aurait une capacité affinitaire beaucoup plus grande que celle d'un radical CH^3 , conclusion qui est en contradiction avec les évaluations de Meerwein.

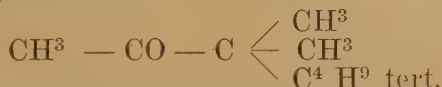
§ 56. — Dans le cas du triméthyl éthyl glycol (C^2H^5) (CH^3) $\text{C}(\text{OH}) - \text{C}(\text{OH}) (\text{CH}^3)^2$ étudié par Meerwein, de même que dans le cas du triméthyl-n-butyl glycol (C^4H^9) (CH^3) $\text{C}(\text{OH}) - \text{C}(\text{OH}) (\text{CH}^3)^2$ étudié par nous, les faits s'accordent mieux avec la théorie. En effet les radicaux C^2H^5 et C^4H^9 étant précisément doués d'aptitudes migratrices nettement supérieures à celles du radical CH^3 — d'après les évaluations de Tiffeneau — on conçoit que la conséquence doit être la production exclusive de la pinacolone en $\text{CO} - \text{CH}^3$ ainsi que le confirme l'expérience.

Mais par contre, dans le cas du triméthylisopropyl glycol : $(C^3H^7_{iso}) (CH^3) C (OH) - C (OH) (CH^3)^2$ que nous avons examiné, et surtout dans le cas du triméthyl tert. butyl glycol $(C^4H^9_{tert.}) (CH^3) C (OH) - C (OH) (CH^3)^2$ étudié par MM. Locquin et Sung il y a de nouveau contradiction entre les résultats expérimentaux et les déductions d'ordre théorique.

Ainsi, dans ce dernier exemple, le radical butyle tertiaire ayant une capacité affinitaire extrêmement réduite (cf. § 51) la structure intermédiaire II :



doit prédominer et s'il est vrai que les radicaux aliphatiques à faible capacité affinitaire doivent avoir une grande aptitude migratrice, ce radical $C^4H^9_{tert.}$ devrait émigrer exclusivement de telle sorte que le produit de la transposition serait uniquement la cétone



Or, on sait (§ 4) que c'est précisément le seul cas où, à côté d'une forte proportion de cette cétone en $-CO-CH^3$, on obtient une quantité appréciable de la cétone appréciable de la cétone isomère en $R-CO$.

§ 57. — En définitive on voit que la règle suivant laquelle la facilité migratrice des radicaux croît en sens inverse de leur capacité affinitaire est loin d'être applicable en toutes circonstances.

Etant donné le petit nombre de faits connus concernant les aptitudes migratrices il semble difficile d'énoncer une règle générale et la même remarque s'applique aux données concernant les capacités affinitaires relatives des différents radicaux aliphatiques saturés.

Il est d'ailleurs vraisemblable, comme l'ont déjà fait remarquer Meerwein (1) puis, plus récemment Auwers (2) qu'en dehors des aptitudes migratrices et des capacités affinitaires des radicaux substituants, interviennent d'autres facteurs, en particulier la stabilité relative de chacune des deux pinacolines théoriquement possibles, c'est-à-dire, en somme, des « facteurs stériques » comme le dit Auwers.

Il nous semble donc en dernière analyse que, pour le moment du moins, toute évaluation numérique, dans cet ordre d'idées risque de ne s'appliquer qu'à des cas particuliers.

(1) Meerwein. A. (1913), t. 396, p. 216 (en note).

(2) Auwers. Ber. (1924), t. 57, p. 1.051. Cf. Extrait: Bl., mars 1925, p. 428.

CONCLUSIONS

I. — Nous avons préparé par la méthode de MM. Locquin et Sung les *alcools tertiaires acétyléniques* $R (CH^3) C (OH) - C \equiv CH$ où R représente successivement les radicaux aliphatiques saturés : C^3H^7n — C^4H^9n — $C^5H^{11}n$ puis C^3H^7iso et C^4H^9iso .

Ces alcools — sauf celui où $R = C^3H^7n$ — n'avaient pas encore été décrits. Nous les avons tous caractérisés par leurs

$C \equiv CH$

allophanates $R (CH^3) C < \begin{matrix} OOC - NH - CO - NH^2 \end{matrix}$

qui sont bien cristallisés.

II. — Par hydratation au moyen du sulfate mercurique en solution nous avons transformé ces alcools acétyléniques en *cétones hydroxylées* : $R (CH^3) C (OH) - CO - CH^3$ que nous avons décrites et caractérisées par leurs *semicarbazones*.

III. — Par l'action — dans des conditions que nous avons précisées — de l'iodure de méthyl-magnésium sur ces cétones hydroxylées nous avons obtenu toute une série de nouvelles pinacones du type :



IV. — Ces pinacones ont été déshydratées par PO^4H^3 dilué, à chaud, ou par SO^4H^2 concentré, froid. Les pinacolines obtenues ont été purifiées par l'intermédiaire de leurs semicarbazones. Celles-ci, décomposées par l'acide oxalique nous ont fourni les pinacolines rigoureusement pures dont la constitution a été étudiée par voie d'oxydation.

V. — Afin d'avoir les moyens de contrôle nécessaires nous avons, dans chaque cas, préparé spécialement les pinacolines isomères de celles obtenues dans la déshydratation.

La comparaison des cétones et de leurs dérivés (semicarbazones ou oximes) nous a permis d'avoir la certitude que nos pinacones $\text{R (CH}^3\text{) C (OH) - C (OH) (CH}^3\text{)}^2$ donnent, par déshydratation, uniquement la pinacoline $\text{R (CH}^3\text{)}^2 \text{C} - \text{CO} - \text{CH}^3$. Dans le seul cas du triméthylisopropylglycol nous avons obtenu une très petite quantité de la cétone isomère $\text{R} - \text{CO} - \text{C (CH}^3\text{)}^3$.

VI. — L'étude théorique des résultats obtenus montre qu'il n'y a presque jamais concordance entre les faits constatés et les prévisions déduites des considérations théoriques émises par divers auteurs sur les capacités affinitaires des radicaux substituants.

CORPS PRÉPARÉS

Seuls, les corps dont les noms sont en italiques étaient déjà connus.

I. — DÉRIVÉS DE LA MÉTHYL-N. PROPYL CÉTONE

	Points d'ébullition	Points de fusion	Densité
N. propyltriméthylglycol.....	C^3H^7 $\text{C}^3\text{H}^3 > \text{C}(\text{OH}) - \text{C}(\text{OH}) < \text{CH}^3$	37-38	
Diméthyl 4. 4. hexanone 5.....	C^3H^7 $\text{CH}^3 \searrow \text{C} - \text{CO} - \text{CH}^3$ CH^3	Eb. ₇₄ : 149,5	D ₄ ⁰ : 0,838
Oxime corr.....	$\text{C}^8 \text{H}^{17} \text{ON}$	58	
Semicarbazone corr.....	$\text{C}^9 \text{H}^{19} \text{ON}^3$	119	
Diméthyl 2. 2. hexanone 3.....	CH^3 $\text{CH}^3 \searrow \text{C} - \text{CO} - \text{C}^3\text{H}^7$ CH^3	Eb. ₇₄ : 143	D ₄ ⁰ : 0,829
Semicarbazone corr.....	$\text{C}^9 \text{H}^{19} \text{ON}^3$	153-154	
<i>Acide propyldiméthylacétique.....</i>	CH^3 $\text{C}^3\text{H}^7 \searrow \text{C} - \text{COOH}$ CH^3	Eb. ₉ : 98-99	
Ether méthylique corr.....	$\text{C}^8 \text{H}^{16} \text{O}^2$	Eb. ₇₆₀ : 144-145	
Chlorure d'acide corr.....	$\text{C}^7 \text{H}^{13} \text{OCl}$	Eb. ₄₀ : 45	
<i>Amide corr.....</i>	$\text{C}^7 \text{H}^{15} \text{ON}$	95-96	
Acide propyldiméthyl-lactique....	$\text{C}^3\text{H}^7(\text{CH}^3)^2 \text{C} - \text{CHOH} - \text{COOH}$	68	

II — DÉRIVÉS DE LA MÉTHYL-N-BUTYLÉTONE

		Points d'ébullition	Points de fusion	Densité
N. butyl méthyl éthynyl carbinol..	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C}(\text{OH}) - \text{C} \equiv \text{CH}$	Eb. 42 : 63		$D_4^0 : 0,860$
Allophanate corr.	$\text{C}^{10} \text{H}^{16} \text{O}^3 \text{N}^2$		126-127	
Méthyl 3 heptanol 3 one 2.....	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C}(\text{OH}) - \text{CO} - \text{CH}_3$	Eb. 40 : 74		$D_4^0 : 0,931$
Semicarbazone corr.	$\text{C}^9 \text{H}^{19} \text{O}^2 \text{N}^3$		152	
N. butyl triméthyl glycol.....	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C}(\text{OH}) - \text{C}(\text{OH}) < \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Eb. 9 : 103	27-28	
Diméthyl 3. 3. heptanone 2.....	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C} - \text{CO} - \text{CH}_3$	Eb. 735 : 169,5		$D_4^{11} : 0,834$
Semicarbazone	$\text{C}^{10} \text{H}^{21} \text{ON}^3$		130,5	
Acide butyldiméthyl acétique.....	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C} - \text{COOH}$	Eb. 42 : 117-119		
Chlorure d'acide corr.	$\text{C}^8 \text{H}^{15} \text{OCl}$	Eb. 40 : 56		
Amide corr.	$\text{C}^8 \text{H}^{17} \text{ON}$		92	
Acide butyl diméthyl lactique	$\text{C}^4\text{H}^9(\text{CH}_3)^2\text{C} - \text{CHOH} - \text{COOH}$		93	
Diméthyl 2. 2. heptanone 3.....	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C} - \text{CO} - \text{C}^4\text{H}^9$	Eb. 733 : 164		$D_4^{11} : 0,823$
Semicarbazone corr.	$\text{C}^{10} \text{H}^{21} \text{ON}^3$		142-143	

III. — DÉRIVÉS DE LA MÉTHYL N. AMYL-CÉTONE

N. Amyl méthyl éthylyl carbinol .	$\begin{array}{c} \text{C}^5\text{H}^{11} \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C}(\text{OH})-\text{C}\equiv\text{CH}$	Eb. ₄₀ : 75	D ₁₆ ¹⁶ : 0,863
Allophanate corr.	C ⁴¹ H ¹⁸ O ³ N ²		120
Méthyl 3 hexanol 3 one 2	$\begin{array}{c} \text{C}^5\text{H}^{11} \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C}(\text{OH})-\text{CO}-\text{CH}_3$	Eb. ₉ : 85-86	D ₄ ¹¹ : 0,914
Semicarbazone corr.	C ⁴⁰ H ²¹ O ² N ³		139
N. amyltriméthyl glycol.	$\begin{array}{c} \text{C}^5\text{H}^{11} \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH}) < \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Eb. ₉ : 115	29-30
Diméthyl 3. 3. octanone 2.	$\begin{array}{c} \text{C}^5\text{H}^{11} \\ \text{CH}_3 \end{array} > \begin{array}{c} \text{C}^5\text{H}^{11} \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C}-\text{CO}-\text{CH}_3$	Eb. ₄₀ : 75	D ₄ ¹⁶ : 0,843
Semicarbazone corr.	C ⁴¹ H ²³ ON ³		106
Acide amyldiméthyl acétique.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C}^5\text{H}^{11} \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C}-\text{COOH}$	Eb. ₁₂ : 130°	
Chlorure d'acide corr.	C ⁹ H ¹⁷ OCl	Eb. ₄₀ : 74-76	
Amide corr.	C ⁹ H ¹⁹ ON		101-102
Diméthyl 2. 2. octanone 3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C}-\text{CO}-\text{C}^5\text{H}^{11}$	Eb. ₄₀ : 72	D ₄ ¹⁶ : 0,854
Semicarbazone.	C ⁴¹ H ²³ ON ³		139-140

IV. — DÉRIVÉS DE LA MÉTHYLISOPROPYLÉTONE

		Points d'ébullition	Points de fusion	Densité
Isopropylméthyléthynyl carbinol..	$\text{C}^3\text{H}^7_{\text{iso}} > \text{C}(\text{OH}) - \text{C} \equiv \text{CH}$ CH_3	Eb. ₇₆₀ : 133		$\text{D}^{15}_4 : 0,876$
Allophanate corr.....	$\text{C}^9 \text{H}^{14} \text{O}^3 \text{N}^2$		144	
Diméthyl 3. 4 pentanone 2 ol 3...	$\text{C}^3\text{H}^7_{\text{iso}} > \text{C}(\text{OH}) - \text{CO} - \text{CH}_3$	Eb. ₇₆₀ : 163-165 Eb. ₁₆ : 58		$\text{D}^0_4 : 0,951$
Semicarbonazone corr.....	$\text{C}^8 \text{H}^{17} \text{O}^2 \text{N}^3$		194	
Isopropyltriméthyl glycol.....	$\text{C}^3\text{H}^7_{\text{iso}} > \text{C}(\text{OH}) - \text{C}(\text{OH}) < \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	Eb. ₁₄ : 93-96	39	
Triméthyl 2. 3. 3. pentanone 5,...	$\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{C} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{C} - \text{CO} - \text{CH}_3$	Eb. ₇₆₀ : 150-151		$\text{D}^0_4 : 0,856$
Semicarbonazone corr.....	$\text{C}^9 \text{H}^{19} \text{ON}^3$		150	
Oxime corr.....	$\text{C}^8 \text{H}^{17} \text{ON}$	Eb. ₁₄ : 104-105	41	
Acide isopropyldiméthylacétique..	$\text{C}^3\text{H}^7_{\text{iso}}(\text{CH}_3)_2\text{C} - \text{COOH}$	Eb. ₁₂ : 104-105	41-42	
Chlorure d'acide corr.....	$\text{C}^7 \text{H}^{13} \text{OCl}$	Eb ₇₆₀ : 148-150		
Amide corr.....	$\text{C}^7 \text{H}^{15} \text{ON}$		129	
Triméthyl 2. 2. 4 pentanone 3,...	$\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{CH} - \text{CO} - \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	Eb ₇₆₀ : 133-135		
Oxime corr.....	$\text{C}^8 \text{H}^{17} \text{ON}$		141	
Semicarbonazone corr.....	$\text{C}^9 \text{H}^{19} \text{ON}^3$		132	

V. — DÉRIVÉS DE LA MÉTHYLISOBUTYLÉTONE

Isobutylméthyléthynyl-carbinol...	$\begin{array}{c} \text{C}^4\text{H}^9_{\text{iso}} \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C}(\text{OH}) - \text{C} \equiv \text{CH}$	$\left. \begin{array}{l} \text{Eb.}_{750} : 148 \\ \text{Eb.}_{10} : 51-52 \end{array} \right\}$		$\text{D}_2^2 : 0,859$
Allophanate corr.....	$\text{C}^{10} \text{H}^{16} \text{O}^3 \text{N}^2$		114	
Diméthyl 3, 5, hexanone 2 ol 3...	$\begin{array}{c} \text{C}^4\text{H}^9_{\text{iso}} \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C}(\text{OH}) - \text{CO} - \text{CH}_3$	$\text{Eb}_{12} : 69-70$		$\text{D}_4^0 : 0,930$
Semicarbazone corr.....	$\text{C}^9 \text{H}^{19} \text{O}^2 \text{N}^3$		164	
Isobutyltriméthyl glycol.....	$\begin{array}{c} \text{C}^4\text{H}^9_{\text{iso}} \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C}(\text{OH}) - \text{C}(\text{OH}) < \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{Eb.}_{13} : 102$		
Triméthyl 2, 2, 4 hexanone 5.....	$\begin{array}{c} \text{C}^4\text{H}^9_{\text{iso}} \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C} - \text{CO} - \text{CH}_3$	$\text{Eb}_{760} : 164-165$		$\text{D}_4^0 : 0,845$
Semicarbazone corr.....	$\text{C}^{10} \text{H}^{24} \text{ON}^3$		133	
Oxime corr.....	$\text{C}^9 \text{H}^{19} \text{ON}$	$\text{Eb.}_{16} : 110-111$	61	
Acide isobutyl diméthylacétique...	$\begin{array}{c} \text{C}^4\text{H}^9_{\text{iso}} \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C} - \text{COOH}$	$\text{Eb.}_{14} : 114$		
Chlorure d'acide corr.....	$\text{C}^8 \text{H}^{15} \text{OCl}$	$\text{Eb.}_{14} : 67$		
Amide corr.....	$\text{C}^8 \text{H}^{17} \text{ON}$		71	
Triméthyl 2, 2, 5 hexanone 3....	$\begin{array}{c} \text{C}^4\text{H}^9_{\text{iso}} \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{CO} - \text{C} < \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{Eb.}_{760} : 157-158$		
Semicarbazone corr.....	$\text{C}^{10} \text{H}^{24} \text{ON}^3$		145	

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	7

PREMIÈRE PARTIE

Préparation des Matières premières : Généralités	15
I. — Dérivés de la méthyl-propyl-cétone	18
II. — Dérivés de la méthyl-butyl-cétone	18
III. — Dérivés de la méthyl-amyl-cétone	22
IV. — Dérivés de la méthyl-isopropyl-cétone	25
V. — Dérivés de la méthyl-isobutyl-cétone	27

DEUXIÈME PARTIE

Déshydratation des pinacones, purification des pinacolines obtenues et établissement de leurs constitutions : Généralités	31
I. — Déshydratation du n. propyl-triméthyl-glycol	40
II. — Déshydratation du n. butyl-triméthyl-glycol	47
III. — Déshydratation du n. amyl-triméthyl-glycol	53
IV. — Déshydratation du isopropyl-triméthyl-glycol	57
V. — Déshydratation du isobutyl-triméthyl-glycol	63

TROISIÈME PARTIE

Discussion théorique des résultats obtenus	67
CONCLUSIONS GÉNÉRALES	79

SECONDE THÈSE

Proposition donnée par la Faculté :

DIAMAGNÉTISME

VU ET APPROUVÉ :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
E. DEPÉRET.

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 16 mai 1925.
Le Recteur, Président du Conseil de l'Université,
J. CAVALIER.

Les Membres du Jury,
V. GRIGNARD, R. LOCQUIN,
P. JOB.

